

# **Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffoxiden in Cerdioxid mittels simultaner Raman- und Gasphasen-FTIR-Spektroskopie**

Dissertation von Dipl.-Ing. Dominic Stranz



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

# **Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffoxiden in Cerdioxid mittels simultaner Raman- und Gasphasen-FTIR-Spektroskopie**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Dominic Stranz**

aus Bochum

Referent: Prof. Dr. Christian Hess  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold  
Tag der Einreichung: 23. Mai 2017  
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2017

Darmstadt 2017

D17



"Die Wissenschaft, sie ist und bleibt, was einer ab vom andern schreibt-  
doch trotzdem ist, ganz unbestritten, sie immer weiter fortgeschritten."

Eugen Roth

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 2010 bis August 2013 am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Christian Hess durchgeführt.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hess für die Überlassung dieses interessanten Themas und für die wissenschaftliche Betreuung.

Der Arbeitsgruppe Schneider danke ich für die Durchführung der BET-Messungen. Desweiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern in der mechanischen Werkstatt bedanken sowie bei den Glasbläsern und den Elektrotechnikern, die zu jeder Zeit gute Arbeit leisteten.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Diskussionen bedanken. Hervorzuheben sind hier Herr Dipl.-Ing (FH) Karl Kopp ohne dessen technisches Geschick und kontinuierliche Hilfsbereitschaft diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre und M.Sc. Anastasia Filtschew für die tatkräftige Unterstützung bei den spektroskopischen Messungen.

Meiner Frau und meinen Eltern danke ich vor allem für die moralische Unterstützung, die sie mir während dieser Zeit gegeben haben.

Abschließend danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung dieser Dissertation.

# Abstract

In the course of this work an experimental set up was designed, which made it possible to simultaneously acquire Raman spectra of a solid NO<sub>x</sub> storage compound and FTIR spectra of the gaseous phase under reaction conditions.

This set up was applied to examine the storage process of nitrogen oxide and nitrogen dioxide in samples of cerium dioxide, that had been prepared from cerium nitrate hexahydrate via calcination at different temperatures of 450°C, 600°C, 750°C and 900°C.

With Raman spectroscopy, it was possible to characterize the changes on the CeO<sub>2</sub> surface caused by the storage of nitrogen oxides, while with FTIR spectroscopy the composition of the resulting exhaust gas was quantitatively determined allowing to draw conclusions on the storage capability of each CeO<sub>2</sub> sample.

The most important results obtained by evaluation of the Raman spectra are the decrease in surface defects of the cerium dioxide caused by the storage of nitrogen oxides and the formation of nitrates. Independent of the reaction temperature, which was room temperature or 200°C, there was always free and monodentate nitrate detectable on the surface of the CeO<sub>2</sub>. Bridged nitrate was only formed at room temperature and bidentate nitrate only at 200°C. If nitrogen dioxide was stored in cerium dioxide at room temperature and the surrounding temperature risen afterwards it could be observed that the bridged nitrate transformed into bidentate nitrate.

These observations could only be made with samples calcined at 450°C, 600°C and 750°C. The CeO<sub>2</sub> sample calcined at 900°C showed no storage of nitrogen oxides at all based on Raman spectroscopy.

By evaluation of the FTIR spectra it was found that the storage capacity of cerium dioxide decreases continuously with the elevation of the calcination temperature for both nitrogen oxides and therefore shows the same characteristics as the specific surface area does, which also decreases with higher temperatures.

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Versuchsanordnung konzipiert, mit der es möglich war, Ramanspektren einer festen  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente und FTIR-Spektren der Gasphase simultan unter Reaktionsbedingungen aufzunehmen.

Dieser Aufbau wurde dazu verwendet, um die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Proben von Cerdioxid bei Raumtemperatur und bei  $200^\circ\text{C}$  zu untersuchen, die durch Kalzinierung aus Cer(III)nitrat-Hexahydrat bei unterschiedlich hohen Temperaturen von  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  hergestellt wurden.

Mit der Ramanspektroskopie konnten die Veränderungen an der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche, die durch die Einspeicherung der Stickstoffoxide hervorgerufen wurden, charakterisiert werden, während mit der FTIR-Spektroskopie die quantitative Zusammensetzung des resultierenden Abgases bestimmbar war, wodurch sich Rückschlüsse auf die Speicherfähigkeit der jeweiligen  $\text{CeO}_2$ -Probe ziehen ließen.

Die wichtigsten Ergebnisse, die durch die Auswertung der Ramanspektren ersichtlich wurden, sind die Verringerung an Oberflächendefekten im Cerdioxid durch die Einspeicherung von Stickstoffoxiden und die Bildung von Nitraten. Unabhängig davon ob die Reaktion bei Raumtemperatur oder bei  $200^\circ\text{C}$  ablief, ließen sich immer freies und einzähniges Nitrat auf der Oberfläche des  $\text{CeO}_2$  nachweisen. Verbrücktes Nitrat entstand nur bei Raumtemperatur und zweizähniges nur bei  $200^\circ\text{C}$ . Wurde Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid eingespeichert und anschließend die Umgebungstemperatur erhöht, so ließ sich beobachten, dass sich das verbrückte Nitrat in zweizähniges umwandelte.

Diese Beobachtungen konnten aber nur bei Proben gemacht werden, die bei  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$  kalziniert wurden. Bei der  $\text{CeO}_2$ -Probe, die bei  $900^\circ\text{C}$  kalziniert wurde, ließ sich mit der Ramanspektroskopie keine Einspeicherung von Stickstoffoxiden mehr feststellen.

Durch die Auswertung der FTIR-Spektren stellte sich heraus, dass die Speicherkapazität des Cerdioxids für beide Stickstoffoxide mit steigender Kalzinierungstemperatur kontinuierlich abnimmt und damit dem gleichen Verlauf folgt wie die spezifische Oberfläche, die ebenfalls durch hohe Temperaturen verringert wird.

Furthermore, it could be determined that nitrogen dioxide is adsorbed in larger amounts by cerium dioxide than nitrogen oxide under all reaction conditions. Therefore, it is of advantage for an effective reduction of  $\text{NO}_x$  emissions to oxidize the nitrogen oxide contained in an exhaust stream to nitrogen dioxide. Another important result is the fact that the storage material could store more nitrogen oxides, if the reaction took place at room temperature rather than at  $200^\circ\text{C}$ .

Moreover, it could be shown that the impregnation of platinum has a positive effect on the properties of the cerium dioxide. It stabilizes the surface leading to a smaller decrease after thermal treatment as compared to  $\text{CeO}_2$  without platinum. The platinum increases the storage capacity of the cerium dioxide and makes it possible to remove nitrogen dioxide more efficiently from the nitrogen oxides containing exhaust stream.

According to the obtained results the optimal conditions to remove nitrogen oxides effectively from exhaust streams with cerium dioxide containing storage compounds are a high portion of nitrogen dioxide and low temperature ( $<200^\circ\text{C}$ ).

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass Stickstoffdioxid unter allen Reaktionsbedingungen in größeren Mengen vom Cerdioxid eingespeichert wird als Stickstoffmonoxid. Deshalb ist es für eine effektive Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emissionen stets vorteilhaft im Abgasstrom vorhandenes Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid zu oxidieren. Ein weiteres wichtiges Ergebnis stellt die Tatsache dar, dass das Speichermaterial mehr Stickstoffdioxid einspeichern konnte, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur stattfand und nicht bei  $200^\circ\text{C}$ .

Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich die Imprägnierung von Platin durchaus positiv auf die Eigenschaften des Cerdioxids auswirkt. Es stabilisiert dessen Oberfläche, so dass deren Abnahme bei thermischer Belastung geringer ausfällt. Wenn das  $\text{CeO}_2$  kein Platin enthält, fällt die Abnahme bei thermischer Belastung größer aus. Das Platin erhöht zudem die Speicherkapazität des Cerdioxids, so dass Stickstoffdioxid effektiver aus dem stickstoffdioxidhaltigen Abgas entfernt werden kann.

Entsprechend den Ergebnissen sind die optimalen Bedingungen, um Stickstoffoxide effektiv mit cerdioxidhaltigen Speichermaterialien aus Abgasströmen zu entfernen, ein hoher Anteil an Stickstoffdioxid und eine niedrige Temperatur ( $<200^\circ\text{C}$ ).

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Theoretische Grundlagen .....	6
2.1 Stickstoffoxide .....	6
2.2 Selektive katalytische Reduktion (SCR) .....	11
2.3 Die NO <sub>x</sub> -Einspeicherungstechnologie .....	14
2.3.1 Allgemein.....	14
2.3.2 Der Aufbau der NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysatoren.....	15
2.3.3 Mögliche Mechanismen der NO <sub>x</sub> -Einspeicherung .....	18
2.3.4 Deaktivierung der NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysatoren .....	23
2.3.5 Entwicklung von NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysatoren .....	26
2.4 Informationen zu Cerdioxid .....	30
2.4.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von Cerdioxid.....	30
2.4.2 Cerdioxid in der Drei-Wege-Katalyse .....	31
2.4.3 Cerdioxid in der NO <sub>x</sub> -Einspeicherungstechnik .....	32
2.4.4 Verlauf der Reaktionen von Stickstoffoxiden mit Cerdioxid.....	35
2.5 <i>in situ</i> Analyse unter Reaktionsbedingungen .....	40
2.6 Motivation.....	43
3. Experimenteller Teil.....	45
3.1 Aufbau der Versuchsanordnung .....	45
3.2 <i>In situ</i> Raman- und FTIR-Spektroskopie.....	47
3.3 Thermogravimetrie .....	53
3.4 BET-Messungen.....	54
3.5 Synthesen der Proben.....	56

<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1 Die Cerdioxid-Proben .....</b>	<b>58</b>
4.1.1 Cerdioxid kalziniert bei 450°C.....	58
4.1.2 Cerdioxid kalziniert bei 600°C.....	62
4.1.3 Cerdioxid kalziniert bei 750°C.....	64
4.1.4 Cerdioxid kalziniert bei 900°C.....	66
4.1.5 Vergleich der verschiedenen Proben von Cerdioxid.....	67
<b>4.2 Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid.....</b>	<b>70</b>
4.2.1 Einspeicherung von NO in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 450°C.....	70
4.2.2 Einspeicherung von NO in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 600°C.....	80
4.2.3 Einspeicherung von NO in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 750°C.....	88
4.2.4 Einspeicherung von NO in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 900°C.....	95
4.2.5 Vergleich der Ergebnisse der Einspeicherung von NO in CeO <sub>2</sub> ....	99
<b>4.3 Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid .....</b>	<b>102</b>
4.3.1 Einspeicherung von NO <sub>2</sub> in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 450°C .....	102
4.3.2 Einspeicherung von NO <sub>2</sub> in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 600°C .....	111
4.3.3 Einspeicherung von NO <sub>2</sub> in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 750°C .....	118
4.3.4 Einspeicherung von NO <sub>2</sub> in CeO <sub>2</sub> kalziniert bei 900°C .....	125
4.3.5 Vergleich der Ergebnisse der Einspeicherung von NO <sub>2</sub> in CeO <sub>2</sub> ...	130
<b>4.4 Thermogramme .....</b>	<b>137</b>
<b>4.5 Thermische Stabilitäten der Adsorbate .....</b>	<b>140</b>
<b>5. Ausblick und weiteres Vorgehen.....</b>	<b>143</b>
5.1 Mit Platin imprägnierte Proben von Cerdioxid .....	143
<b>6. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>152</b>
<b>7. Anhang.....</b>	<b>161</b>
7.1 Ramanspektrum von Cyclohexan .....	161
7.2 FTIR-Kalibrationsspektren von N <sub>2</sub> O, NO und NO <sub>2</sub> .....	162
7.3 Auswertungen der BET-Messdaten der CeO <sub>2</sub> -Proben .....	164
7.4 Strukturvorschläge der entstandenen Adsorbate auf Cerdioxid.....	165



<b>7.5 Abkürzungen und Symbole.....</b>	<b>166</b>
<b>7.6 Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>168</b>
<b>7.7 Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>178</b>
<b>7.8 Schemataverzeichnis.....</b>	<b>178</b>
<b>7.9 Veröffentlichungen .....</b>	<b>179</b>

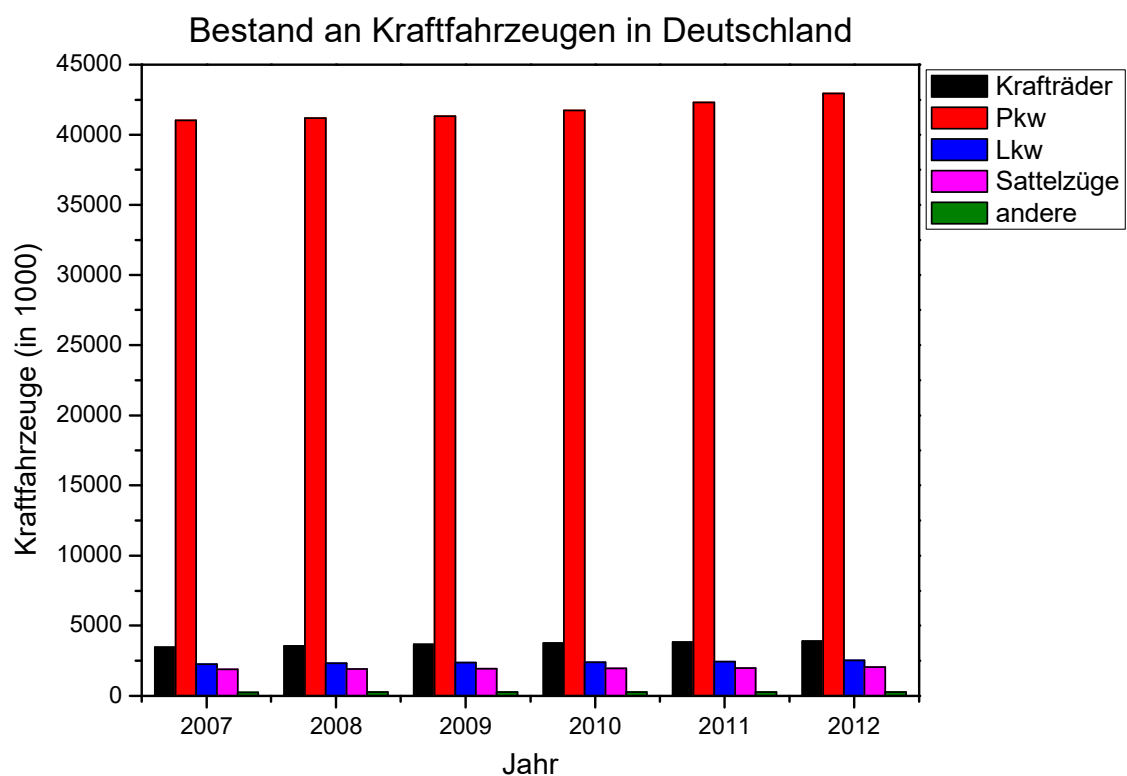
# 1. Einleitung

Das Zeitalter der Verbrennungsmotoren begann im Jahre 1885 mit einem Motorrad von Gottlieb Daimler und dem ersten Motorwagen von Carl Benz, dem 1886 die Motorkutsche von Daimler folgte. <sup>[1]</sup>

Als Henry Ford im Jahr 1913 die erste motorisierte Fließbandanlage der Welt in die Produktion einfügte, wurde es möglich Automobile in Massen zu produzieren. <sup>[2]</sup>

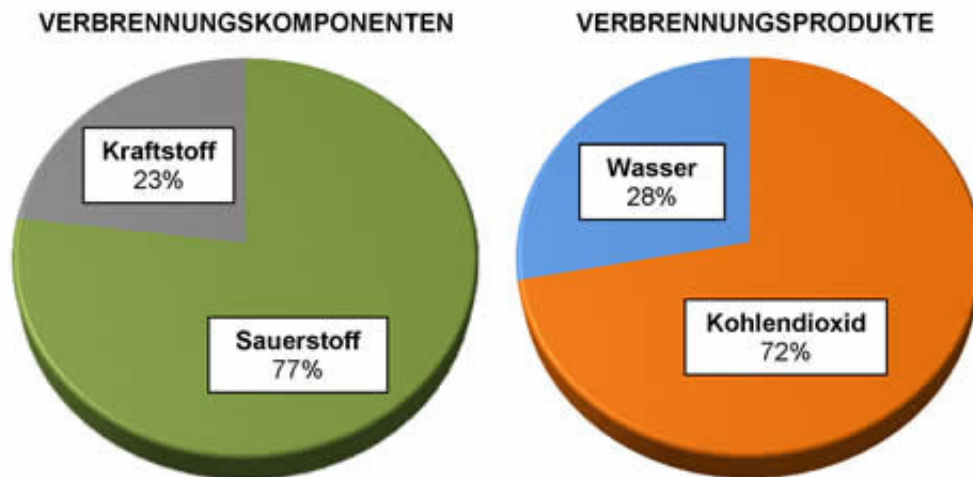
Seitdem hat das Automobil den Alltag der Menschen verändert wie kaum ein anderes industrielles Massenprodukt zuvor. Durch das Automobil wurde eine universelle, flexible und motorisierte Fortbewegung von Menschen und Gütern ermöglicht. Dadurch spielt der Verkehrssektor heutzutage in der modernen Volkswirtschaft eine zentrale Rolle. So wurden im Jahr 2010 in Deutschland rund 4,1 Milliarden Tonnen Güter transportiert, wovon allein 3,1 Milliarden Tonnen von Lastkraftwagen auf deutschen Straßen befördert wurden, was einem Anteil von 75,6% entspricht. <sup>[3]</sup>

Im gleichen Jahr wurden Pkw und Motorräder von Fahrern und Mitfahrern rund 57 Milliarden Mal genutzt. Dies entsprach 83% des gesamten motorisierten Verkehrsaufkommens. Damit ist der Pkw das beherrschende Verkehrsmittel im Personenverkehr in Deutschland wie die folgende Statistik bestätigt. <sup>[4]</sup>



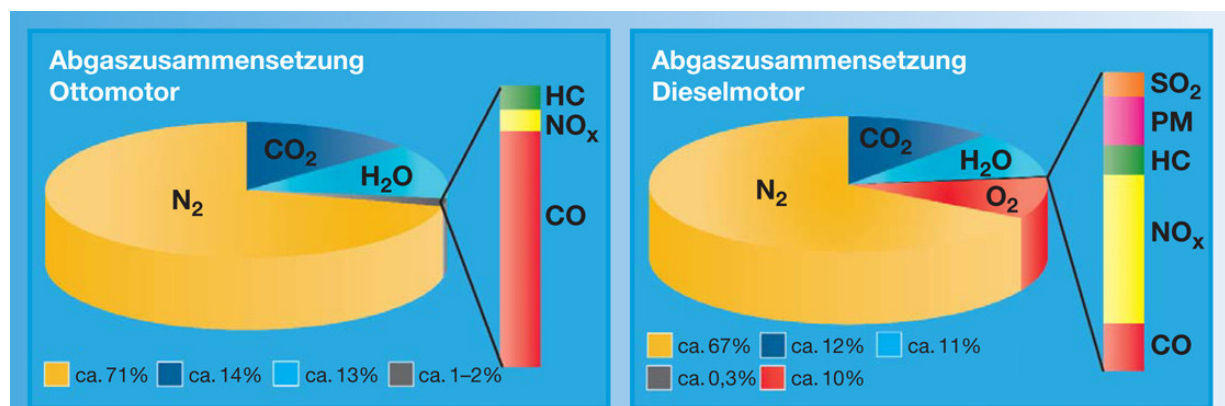
**Abb. 1:** Kraftfahrzeuge in Deutschland in den Jahren 2007 - 2012. <sup>[5]</sup>

So viele Vorteile der motorisierte Verkehr beim Transport von Menschen und Waren auch bietet, so hat er unter anderem den gravierenden Nachteil, dass bei der Verbrennung des benötigten Kraftstoffs Abgas entsteht. Bei einer vollständigen Verbrennung des Kraftstoffs mit Sauerstoff bestünde das Abgas nur aus zwei Verbrennungsprodukten. Bei diesen handelt es sich um Kohlenstoffdioxid und Wasser, die umwelttechnisch nicht als Schadstoffe, sondern als natürliche Bestandteile der Luft angesehen werden.



**Abb. 2:** Wichtigste Komponenten und Produkte bei der vollständigen motorischen Verbrennung. <sup>[6]</sup>

In der Praxis verläuft die Verbrennung allerdings nie vollständig und es entstehen noch weitere Verbrennungsprodukte, die im Gegensatz zu Kohlenstoffdioxid und Wasser zu den Schadgasen gezählt werden. Bei Benzinmotoren sind dies hauptsächlich: Kohlenstoffmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickstoffoxide. Bei Dieselmotoren kommen noch Rußpartikel und Schwefeldioxid hinzu. <sup>[7]</sup> Anhand von Abb. 3 lassen sich zum einen die Abgaszusammensetzungen von Benzin- und Dieselmotoren vergleichen, zum anderen die natürlichen Gase der Luft von den Schadgasen unterscheiden. Die Schadgase sind jeweils im rechten Balken dargestellt. Sie machen bei mittlerer Belastung und Drehzahl etwa 1% der Abgase aus. <sup>[8]</sup>



**Abb. 3:** Die Abgaszusammensetzungen von Otto- und Dieselmotor. <sup>[8]</sup>

Die im Abgas enthaltenen Schadstoffe haben folgende Eigenschaften:

**CO (Kohlenstoffmonoxid)** ist ein starkes Atemgift. Es bindet etwa 300-mal stärker an Hämoglobin als Sauerstoff und unterbindet so den Sauerstofftransport im Blut, was zum Tod durch Erstickten führt. Leichte Vergiftungen äußern sich durch Kopfschmerzen und Schwindel. Da CO farb- und geruchlos ist und keine Reizwirkung hat, wird es von den menschlichen Sinnesorganen nicht wahrgenommen, weshalb es sehr gefährlich ist. <sup>[9,10]</sup>

**HC (Hydrocarbon)** sind unverbrannte Kohlenwasserstoffe. Sie können krebserregend sein (z.B. durch Zusatz von Benzol zum Kraftstoff zur Erhöhung der Klopfestigkeit) und sind je nach Zusammensetzung geruchlos bzw. süßlich riechend. <sup>[11]</sup>

**PM (particle matter, Dieselruß)** sind Feststoffe im Dieselaabgas. Dieselruß wird von der Weltgesundheitsorganisation als krebserregend eingestuft und sowohl mit Asbest als auch mit Arsen auf eine Stufe gestellt. <sup>[12]</sup>

**SO<sub>2</sub> (Schwefeldioxid)** hat heute in den Ländern der EU bei der Schadstoffemission nur noch eine geringe Bedeutung, da durch die EU-Richtlinie 98/70/EG der Schwefelgehalt bei Otto- und Dieselaabgas gesetzlich auf 10 mg/kg beschränkt ist („schwefelfreier Kraftstoff“). <sup>[13]</sup> Die Kraftstoffe werden vor ihrer Verwendung mit dem Claus-Prozess entschwefelt. <sup>[14]</sup>

Die **Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>)** werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

Es ist also sowohl vom gesundheitlichen als auch umweltschützenden Aspekt dringend erforderlich die Konzentration der Schadstoffe im Abgas zu verringern. Die Politik hat sich ebenfalls dieses Themas angenommen: So wurden von der EU-Kommission für die verschiedenen Schadstoffe gesetzliche Grenzwerte festgelegt, die mit den Jahren immer wieder gesenkt wurden, wie in den folgenden beiden Tabellen zu sehen ist. <sup>[15]</sup>

**Tabelle 1:** Emissionsgrenzwerte für Pkw mit Dieselaabgas. Angaben in mg/km, außer PN (1/km) <sup>[15]</sup>

Norm	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Typprüfung	ab 1.7.92	ab 1.1.96	ab 1.1.00	ab 1.1.05	ab 1.9.09	ab 1.9.14
Erstzulassung	ab 1.1.93	ab 1.1.97	ab 1.1.01	ab 1.1.06	ab 1.1.11	ab 1.1.15
CO	3160	1000	640	500	500	500
(HC + NO <sub>x</sub> )	1130	700/900 <sup>1</sup>	560	300	230	170
NO <sub>x</sub>	—	—	500	250	180	80
PM	180	80/100 <sup>1</sup>	50	25	4,5	4,5
PN	—	—	—	—	6 x 10 <sup>11</sup>	6 x 10 <sup>11</sup>

<sup>1</sup> mit Direkteinspritzung

**Tabelle 2:** Emissionsgrenzwerte für Pkw mit Benzinmotor. Angaben in mg/km, außer PN (1/km) <sup>[15]</sup>

Norm	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Typprüfung	ab 1.7.92	ab 1.1.96	ab 1.1.00	ab 1.1.05	ab 1.9.09	ab 1.9.14
Erstzulassung	ab 1.1.93	ab 1.1.97	ab 1.1.01	ab 1.1.06	ab 1.1.11	ab 1.1.15
CO	3160	2200	2300	1000	1000	1000
(HC + NO <sub>x</sub> )	1130	500	—	—	—	—
NO <sub>x</sub>	—	—	150	80	60	60
HC	—	—	200	100	100	100
davon NMHC <sup>2</sup>	—	—	—	—	68	68
PM	—	—	—	—	4,5 <sup>1</sup>	4,5 <sup>1</sup>
PN <sup>3</sup>	—	—	—	—	—	(6 x 10 <sup>11</sup> /km) <sup>4</sup>

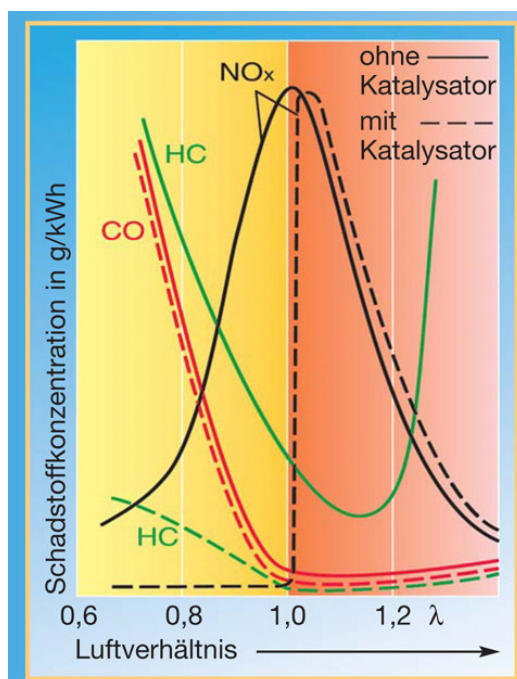
<sup>1</sup> mit Direkteinspritzung

<sup>2</sup> Nichtmethankohlenwasserstoffe

<sup>3</sup> Partikelanzahl (particle number)

<sup>4</sup> Für Euro-6-Fahrzeuge mit Direkteinspritzung gilt nach Wahl des Herstellers für neue Typgenehmigungen bis zum 1.9.17 bzw. für neue Fahrzeuge bis zum 1.9.18 ein Grenzwert von 6 x 10<sup>12</sup>/km

Um die Konzentration der Schadstoffe im Abgas zu minimieren und die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte einzuhalten, ist es nötig das Abgas nachzubehandeln. Aus diesem Grund gehört heute der geregelte Drei-Wege-Katalysator, auch G-Kat genannt, zur Standardausrüstung eines Pkw mit Ottomotor. Das „geregelt“ bezieht sich auf das Motormanagement mit seiner Verbrennung und nicht auf den Katalysator selbst. <sup>[7]</sup> Die Umwandlungsrate der Schadstoffe (Konvertierungsrate) liegt über 90%. <sup>[7]</sup> Die Abb. 4 zeigt den Schadstoffausstoß eines Ottomotors mit und ohne Katalysator in Abhängigkeit vom Lambdawert.



**Abb. 4:** Die Schadstoffreduzierung im Benzinmotor. <sup>[8]</sup>

Der Schnittpunkt der Minima bei  $\lambda \approx 1$  ist deutlich zu erkennen. Um also mit dem Drei-Wege-Katalysator möglichst hohe Konvertierungsraten zu erreichen, muss das Motormanagement dafür sorgen, dass der  $\lambda$ -Wert in diesem engen Bereich (Lambdafenster:  $\lambda = 0,995 - 1,0$ ) eingehalten wird. <sup>[7]</sup> Der  $\lambda$ -Wert beschreibt übrigens das Kraftstoff-Luftverhältnis im Verbrennungsraum des Motors.  $\lambda = 1$  entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis von Kraftstoff und Sauerstoff.  $\lambda > 1$  entspricht einem Luftüberschuss („mageres Gemenge“);  $\lambda < 1$  entspricht einem Luftmangel („fettes Gemenge“). <sup>[8]</sup>

Aufgrund der hohen Anzahl an Kraftfahrzeugen (s. Abb. 1) ist es ratsam, den Kraftstoff so effizient wie möglich zu verbrennen. Durch die Verwendung von Magermix-Ottomotoren, die bei Luftüberschuss ( $\lambda > 1$ ) arbeiten, ist es gelungen, den Kraftstoffverbrauch um bis zu 30% zu senken. <sup>[16]</sup> Allerdings entsteht dadurch ein Problem mit der Abgasnachbehandlung. Durch die Verbrennung des Kraftstoffs mit Luft- bzw. Sauerstoffüberschuss befindet sich im Verbrennungsraum eine oxidierende Atmosphäre. Die Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid und Wasser ist in dieser Atmosphäre zwar weiterhin ohne Schwierigkeiten möglich, da es in ihr aber nun an Reduktionsmittel fehlt, kann der Drei-Wege-Katalysator die Stickstoffoxide nicht mehr zu Stickstoff und Wasser reduzieren. <sup>[17]</sup> Beim Dieselmotor, der ebenfalls mit Luftüberschuss arbeitet, stößt man auf das gleiche Problem <sup>[16]</sup> (vergl. Abb. 3, Sauerstoff im Dieselaabgas).

Aus diesem Grund ist es erforderlich entweder neue Katalysatoren zu entwickeln oder den Drei-Wege-Katalysator durch Zusätze so zu modifizieren, dass er in der Lage ist, die Stickstoffoxide auch unter mageren Bedingungen zu reduzieren, sofern deren Emission nicht durch motorische Maßnahmen bzw. Abgasrückführung unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte gehalten werden kann. <sup>[18]</sup>

Zurzeit gibt es zwei Techniken, an denen vorwiegend geforscht wird:

Bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR, engl. selective catalytic reduction) reagieren die Stickstoffoxide in einer Synproportionierungsreaktion mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser (s. Abschn. 2.2.). <sup>[19]</sup>

Die  $\text{NO}_x$ -Speichertechnologie hingegen basiert auf der Verwendung von Speicherkatalysatoren (NSC, engl.  $\text{NO}_x$  storage catalyst). Diese enthaltenen Alkali- oder Erdalkalioxide bzw. Erdalkalicarbonate, welche die Stickstoffoxide während der mageren Betriebsphase des Motors (Luftüberschuss) zwischenspeichern. Sobald die Speicherkapazität der Katalysatoren erschöpft ist, wird kurzzeitig auf eine fette Betriebsphase (Luftmangel) umgeschaltet. Durch die dann herrschende reduzierende Atmosphäre (HC u. CO) werden die eingespeicherten Stickstoffoxide wieder freigesetzt und unter Regeneration des Speichermaterials zu Stickstoff und Wasser reduziert. (s. Abschn. 2.3.) <sup>[17]</sup>

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Stickstoffoxide

Stickstoff bildet mit Sauerstoff eine Reihe von Oxiden, die Stickstoffoxide. Von lufthygienischer Bedeutung sind aber nur Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ , Lachgas), Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ).<sup>[20]</sup>

**Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ )** ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas, das durch seine Verwendung als Anästhetikum bekannt ist. Menschliche Aktivitäten, bei denen das Gas entsteht, sind u.a. die Verbrennung fossiler Rohstoffe und der Einsatz von Kunstdünger. Es ist nicht giftig, schädigt den Menschen also nicht direkt, zerstört aber in der Stratosphäre die Ozonschicht. Im Gegensatz zu den FCKWs nagt das Lachgas nicht gezielt an den Rändern des Ozonlochs, sondern dünnt in den 150 Jahren, die es bis zu seinem Abbau in der Atmosphäre verbleibt, die Ozonschicht weltweit gleichmäßig aus. Distickstoffmonoxid schadet aber nicht nur der Ozonschicht, sondern trägt auch zur globalen Erwärmung bei. Als Treibhausgas wirkt es etwa 300 Mal stärker als Kohlenstoffdioxid.<sup>[21]</sup>

**Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ )** ist ein in Wasser schwer lösliches, bei Raumtemperatur farbloses Gas, das aus Stickstoff und Sauerstoff in endothermer Reaktion entsteht:



Da die Reaktion so stark endotherm ist, werden sehr hohe Temperaturen benötigt, um das Gleichgewicht spürbar in Richtung der Produkte zu verschieben. Ausreichend hohe Temperaturen, um  $\text{NO}$  zu bilden, herrschen z.B. in Blitzen bei Gewittern oder in Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen. Charakteristisch für Stickstoffmonoxid ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff, mit dem es zu Stickstoffdioxid reagiert.<sup>[22]</sup>

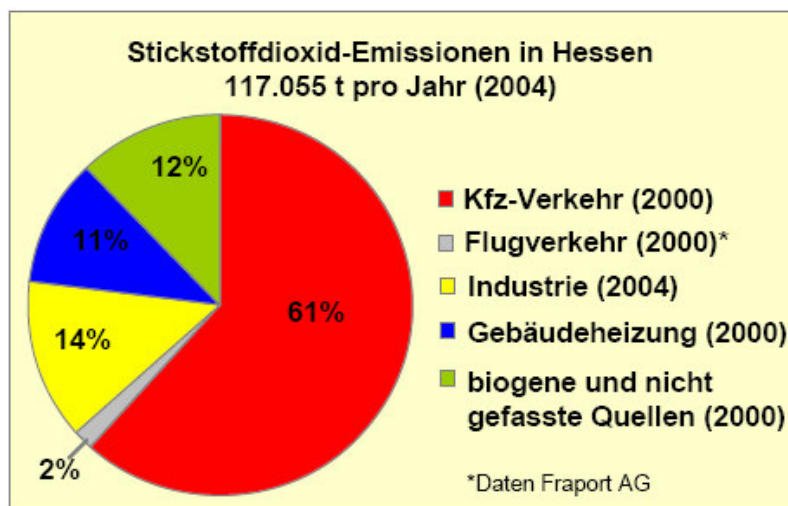


$\text{NO}$  ist ein giftiges Gas, das beim Einatmen größerer Mengen zu Lungenschäden führt und durch die Erweiterung der Gehirngefäße Kopfschmerzen verursacht. Trotzdem wird die Verbindung im menschlichen Körper gebildet und erfüllt hier vielfältige Aufgaben. Im Nervensystem dient es als wichtiger Signalstoff (Transmitter), der Einfluss auf Gehirn- und Magen-Darm-Funktionen nimmt. Es führt zu einer Erweiterung der Blutgefäße und reguliert somit den Blutdruck. Desweiteren kann es die Zusammenlagerung von Blutplättchen verhindern, so dass es zu keiner Thrombose kommt.<sup>[23]</sup> Stickstoffmonoxid ist das weltweit erste medizinische Gas, das als Arzneimittel zugelassen wurde zur inhalativen Behandlung von Neugebore-

nen mit Lungenversagen mit hohem Blutdruck in der Lunge, allerdings nur bis zu einer Konzentration von 800 ppm Stickstoffmonoxid als wirksamen Bestandteil. [24]

**Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>)** zeigt eine noch stärker schädliche Wirkung als Stickstoffmonoxid und gilt daher als Leitsubstanz für Stickstoffoxide mit der stärksten Wirkung, weshalb es im Zentrum der Bemühungen um saubere Luft steht. Stickstoffdioxid ist ein braunes, stark oxidierend wirkendes und sehr giftiges Gas. Es greift viele organische - darunter biologische - und auch anorganische Materialien an. [25]

Stickstoffdioxid wird sowohl durch natürliche als auch anthropogene Quellen in die Atmosphäre freigesetzt. Natürliche Emissionen von NO<sub>2</sub> entstehen z.B. durch mikrobiologische Reaktionen in Böden, bei Gewitter oder infolge von Vulkanausbrüchen. Zu den anthropogenen Quellen gehören Industrieanlagen, Kraftwerke und Gebäudeheizungen. Mehr als die Hälfte aller Stickstoffdioxid-Emissionen stammen jedoch vom Kraftfahrzeugverkehr, wie aus Abb. 5 zu entnehmen ist. [26]

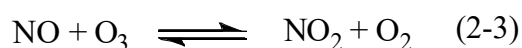


**Abb. 5:** Quellen der Stickstoffdioxid-Emissionen in Hessen. [26]

Im Verbrennungsraum von Kraftfahrzeugen wird der in der Verbrennungsluft vorhandene Luftstickstoff durch Luftsauerstoff zuerst zu Stickstoffmonoxid oxidiert (s. Gl. 2-1).

So liegen die Stickstoffoxide am Auspuffrohr zu über 90% als Stickstoffmonoxid vor. [27]

In der Atmosphäre wird Stickstoffmonoxid durch Luftsauerstoff und Ozon sehr schnell zu Stickstoffdioxid oxidiert.



Die Verweildauer von NO<sub>2</sub> in der Atmosphäre beträgt 2 bis 5 Tage. Stickstoffdioxid reagiert mit Sauerstoff in Gegenwart von Sonnenlicht zu Stickstoffmonoxid und Ozon.





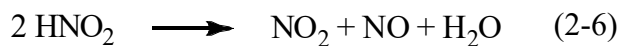
Dies ist eine der wichtigsten Bildungsreaktionen für Ozon in der bodennahen Luftschicht und der Grund warum Stickstoffdioxid als Ozon-Vorläufersubstanz bezeichnet wird. <sup>[26]</sup>

In der Luft setzen sich die Stickstoffoxide letztendlich zu Nitraten um. Durch die relativ lange Verweilzeit in der Atmosphäre kann eine großräumige Verbreitung auch in entfernt liegende Regionen erfolgen. Deshalb werden auch in solchen Gebieten erhebliche Nitratdepositionen gemessen. <sup>[28]</sup>

Desweiteren reagiert Stickstoffdioxid mit Wasser (und natürlich auch mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf) unter Disproportionierung zu salpetriger Säure und Salpetersäure.



Salpetrige Säure ist unbeständig und zerfällt wiederum unter Disproportionierung in Wasser, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid.



Das NO wird durch Luftsauerstoff wieder zu NO<sub>2</sub> oxidiert, das dann erneut mit Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure bildet.

Salpetrige Säure enthält Stickstoff in der Oxidationsstufe +3 und kann durch Sauerstoff leicht zu Salpetersäure oxidiert werden, in welcher Stickstoff die Oxidationsstufe +5 hat.

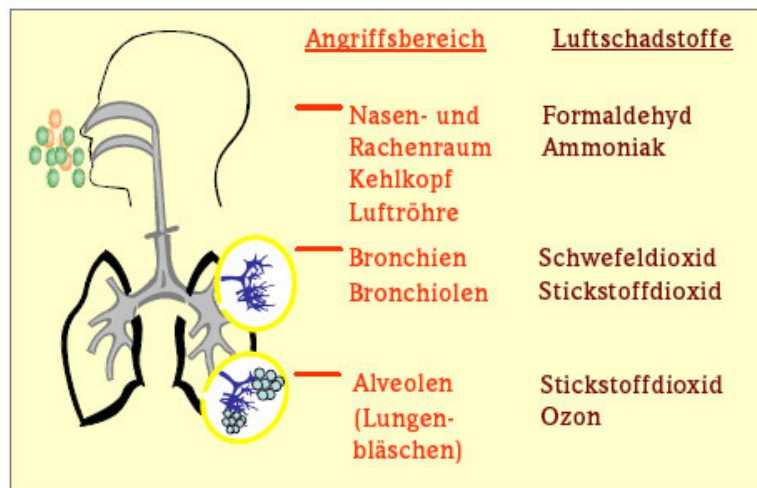
Reagiert Stickstoffdioxid mit Wasser in Gegenwart von Sauerstoff, so entsteht nur Salpetersäure ohne salpetrige Säure als Zwischenprodukt. <sup>[29]</sup>



Stickstoffdioxid ist also nicht nur eine Ozon-Vorläufersubstanz, sondern auch eine Vorläufersubstanz für den sauren Regen und trägt damit zur Säurebelastung von Böden und Gewässern bei. <sup>[26]</sup>

Die Reaktionsprodukte Salpetersäure und Nitrate werden außer auf Böden und Gewässern auch auf Pflanzen abgelagert. Diese Stickstoffzufuhr aus der Luft verursacht eine Aufdüngung (Eutrophierung) von sonst nährstoffarmen Waldökosystemen, was zu einer Veränderung der Artenvielfalt solcher Standorte zu Gunsten stickstoffliebender Pflanzenarten wie Brennesel, Brombeere und Holunder führt. In höherer Konzentration wirkt Stickstoffdioxid auf Pflanzen toxisch und verursacht ein Gelbwerden der Blätter (Nekrosen), vorzeitiges Altern und Kümmerwuchs. <sup>[25,28]</sup>

Auf den Menschen hat Stickstoffdioxid eine stark toxische Wirkung und wird von diesem hauptsächlich über die Atmung aufgenommen. Da das Gas nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist, dringt der überwiegende Anteil des eingeatmeten Stickstoffdioxids bis in die Lungenperipherie vor (s. Abb. 6). Dort treffen die  $\text{NO}_2$ -Moleküle auf die gut durchbluteten Lungenbläschen (Alveolen), wo sie von diesen aufgenommen und chemisch umgewandelt werden. Bei diesem Vorgang kann Stickstoffdioxid jedoch Zellschäden am Alveolengewebe verursachen und entzündliche Prozesse auslösen. <sup>[26]</sup>



**Abb. 6:** Angriffsbereiche von verschiedenen Luftschadstoffen im Atemtrakt. <sup>[26]</sup>

Bei akuten Vergiftungen durch Stickstoffdioxid beobachtet man drei Phasen (bei besonders schweren Vergiftungen entfällt Phase 2);

1. Leichte Irritation der Atemwege, Bindehaut- und Schleimhautreizung;
2. Symptomfreies Intervall von mehreren Stunden;
3. Lebensgefährliches Lungenödem;

im Überlebensfall entwickelt sich meist eine Fibrosierung der terminalen Bronchiolen, oft einhergehend mit fatalem Lungenversagen. Da die Intensität der Symptome in der 1. Phase keinen direkten Zusammenhang mit der Schwere der darauffolgenden Schädigung der Lunge erkennen lässt, sind Stickstoffoxide als besonders heimtückische Giftstoffe anzusehen. <sup>[30]</sup>

Es ist zwar kaum möglich, in der Außenluft durch natürliche bzw. anthropogene Quellen derart hohe  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen zu erreichen, dass solche schwerwiegenden Gesundheitsschäden auftreten. Allerdings hat Stickstoffdioxid schon in relativ geringen Mengen schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit. So vermögen kurzfristig auftretende Konzentrationen im Tagesmittel von 10 bis 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , die gerade an verkehrsreichen Straßen leicht erreicht werden, Lungenfunktionsbeeinträchtigungen auszulösen. Bei Menschen, die längerfristig einer  $\text{NO}_2$ -Außenluftkonzentration von 10 bis 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ausgesetzt sind, treten häufiger Atemwegserkrankungen wie Husten, Bronchitis und Lungenfunktionsverschlechterungen auf.

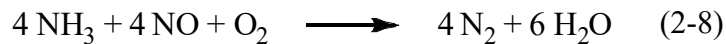
rungen auf. Desweiteren reagieren Personen mit Asthma, chronischer Bronchitis und Herz-Kreislaufkrankheiten besonders empfindlich gegenüber Stickstoffdioxid und werden daher als Risikogruppe betrachtet was eine  $\text{NO}_2$ -Exposition angeht. Außerdem kann Stickstoffdioxid in Kombination mit Allergenen die daraus resultierenden Entzündungsprozesse bei allergischen Atemwegserkrankungen verstärken. <sup>[26]</sup>

Aus nachvollziehbaren Gründen ist es also zwingend erforderlich, die Emission von Stickstoffoxiden auf ein Minimum zu reduzieren. Da  $\text{NO}$  mit Luftsauerstoff zu  $\text{NO}_2$  reagiert, muss konsequenterweise auch der  $\text{NO}$ -Ausstoß gesenkt werden und nicht nur der von  $\text{NO}_2$ . Wegen des Gleichgewichts dieser Reaktion (s. Gl. 2.2) liegen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  stets in Kombination miteinander vor. Diese Mischung aus Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid wird trivial als "nitrose Gase" bezeichnet und mit  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) abgekürzt.

Um den Ausstoß von nitrosen Gasen durch Kraftfahrzeuge mit Diesel- oder Magermix-Ottomotoren zu senken, gibt es zurzeit zwei Techniken, an denen hauptsächlich geforscht wird. Das sind die selektive katalytische Reduktion, SCR, und die  $\text{NO}_x$ -Einspeicherungstechnik, NSC (vergl. Abschn. 1). Diese beiden Techniken sollen nun in den zwei folgenden Abschnitten genauer erläutert werden.

## 2.2 Selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction, SCR)

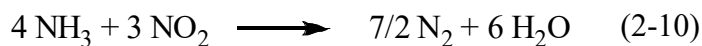
Bei der selektiven katalytischen Reduktion werden die Stickstoffoxide mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reduziert. Da die Stickstoffoxide im Abgasstrom eines Diesel- bzw. Magermix-Ottomotors zu über 90% aus Stickstoffmonoxid und nur zu 5-10% aus Stickstoffdioxid bestehen, ist die Hauptreaktion bei der SCR



Die Reaktion kann auch ohne Sauerstoff ablaufen, doch ist sie dann erheblich langsamer und bei einer Verbrennung unter mageren Bedingungen, bei der Sauerstoff ohnehin im Überschuss vorhanden ist, nicht relevant.



Stickstoffdioxid reagiert ebenfalls mit Ammoniak



Die Reduktion der nitrosen Gase mit Ammoniak verläuft jedoch am schnellsten, wenn NO und NO<sub>2</sub> in äquimolaren Mengen vorliegen. <sup>[31]</sup>



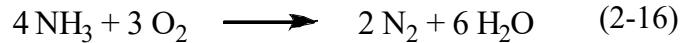
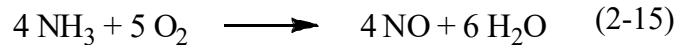
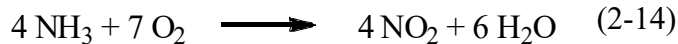
Um nun eine möglichst effektive Reduktion der nitrosen Gase im Abgasstrom eines Kraftfahrzeugs zu gewährleisten, muss ein ziemlich hoher Anteil (um 50%) des primär vorhandenen NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert werden. Im Labor konnte bereits bei einer Temperatur von 200°C ein annähernd quantitativer Umsatz der Stickstoffoxide erreicht werden. <sup>[32]</sup>

Der Anteil an NO<sub>2</sub> im Abgasstrom kann erhöht werden, indem den überwiegend von Titandioxid (stabilisierte Anatas-Modifikation) getragenen Vanadat/Wolframat-Kontakten (Nutzfahrzeugbereich) bzw. mit Kupfer und Eisen beschichteten Zeolithen (Pkw-Bereich) Platin als Oxidationskatalysator hinzugefügt wird. <sup>[31]</sup>

Die Reduktion von NO und NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O ist zwar die gewünschte, aber leider nicht die einzige Reaktion des Ammoniaks. Bei höheren Temperaturen (>400°C) kann aus Ammoniak und Stickstoffmonoxid in Anwesenheit von Sauerstoff Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) entstehen.



Überdies kann Ammoniak mit Sauerstoff unter Bildung verschiedener Produkte reagieren.



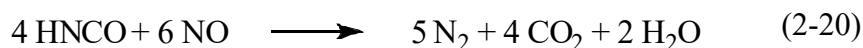
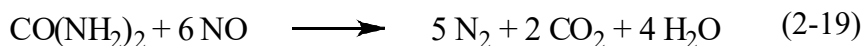
Außer der letzten Reaktion sind alle anderen Nebenreaktionen problematisch. Durch den Ammoniak sollen ja Stickstoffoxide aus dem Abgas entfernt und nicht in diesem angereichert werden wie es durch diese Reaktionen geschieht. Das gilt auch für  $\text{N}_2\text{O}$ , das zwar nicht giftig ist, aber als Treibhausgas zur Erwärmung der Erdatmosphäre beiträgt (vergl. Abschn. 2.1) und dessen Freisetzung in die Umwelt daher vermieden werden sollte. <sup>[32]</sup>

Ein weiteres Problem stellen die physikalischen und physiologischen Eigenschaften des Reduktionsmittels Ammoniak dar. Ammoniak hat bei Atmosphärendruck eine Siedetemperatur von  $-33^\circ\text{C}$  und ist unter Standardbedingungen ein farbloses, stechend riechendes, giftiges, besonders auf die Schleimhäute der Atemwege und der Augen ätzend wirkendes Gas, das zu Tränen reizt. <sup>[33]</sup>

Aus Sicherheitsgründen kann gesundheitsschädliches Ammoniakgas nicht in einem Kraftfahrzeug mitgeführt werden, da das Risiko eines Gasaustritts aus seinem Behälter zu groß ist. Um dieses Problem zu umgehen, benutzt man eine wässrige Harnstofflösung als latenten Ammoniakspeicher, der Ammoniak *in situ* zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  freisetzt.



Allerdings können die Stickstoffoxide nicht nur durch den entstandenen Ammoniak reduziert werden, sondern auch durch den Harnstoff selbst und durch die bei seiner Zersetzung als Zwischenprodukt auftretende Isocyansäure. <sup>[34]</sup>



Die wässrige Harnstofflösung hat eine Konzentration von 32% und ist unter dem Markennamen „AdBlue®“ eine eingetragene Marke des Verbandes der Automobilindustrie e.V. (VDA). AdBlue® wird in einem getrennten Behälter in der Nähe des Kraftstofftanks gelagert und nicht dem Kraftstoff beigemischt. <sup>[36]</sup>

Die Zersetzung von Harnstoff zur Gewinnung von Ammoniak ist sicherheitstechnisch betrachtet die beste Lösung für diese Anwendung, denn er ist ungiftig und kann leicht in einem

Kraftfahrzeug transportiert werden. Außerdem hat Harnstofflösung, sollte sie durch ein Leck in ihrem Behälter in die Umgebung gelangen, keine schädliche Wirkung auf die Umwelt, Harnstoff wird sogar als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt. <sup>[34]</sup>

Trotzdem ist die Verwendung von Harnstoff nicht ganz ohne Nachteile. So lässt sich die Emission von Isocyanensäure nicht komplett vermeiden und da bekannt ist, dass organische Isocyanate beim Menschen im Atemtrakt allergische Reaktionen hervorrufen können, aus denen sich schließlich das Isocyanat-Asthma entwickelt, ist eine gesundheitsschädliche Wirkung der Isocyanensäure sehr wahrscheinlich. <sup>[35]</sup> Ein weiteres Problem ist, dass die Isocyanensäure eine chemisch äußerst reaktive Verbindung ist und sowohl mit Harnstoff, als auch mit sich selbst zu Produkten wie Biuret, Melamin, Cyanursäure u.ä. reagieren kann, die möglicherweise die Leitungen blockieren. Dieses Problem ist aber technisch beherrschbar und in die Umwelt entweichende Isocyanensäure wird glücklicherweise durch die Luftfeuchtigkeit schnell zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid zersetzt. <sup>[31]</sup>

Ein anderer Nachteil ist, dass die Lösung von 32% Harnstoff in Wasser einen Gefrierpunkt von  $-11^{\circ}\text{C}$  hat und bereits die eutektische Mischung ist. Durch Zusätze wie Ammoniumformiat oder Methanol lässt sich der Gefrierpunkt auf lediglich  $-16$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  absenken, was in einigen Ländern im Winter zu Problemen führen kann. <sup>[32]</sup>

Gefrorenes AdBlue® nimmt zwar keinen Schaden und kann wiederverwendet werden, sobald es aufgetaut ist, doch steht es als Feststoff nicht zur Reduktion von Stickstoffoxiden zur Verfügung. Aus diesem Grund sind AdBlue®-Pumpen in den nordischen Ländern und in kälteren Gebieten beheizt. Einige LKWs verfügen über Heizsysteme, die den zuverlässigen Betrieb des SCR-Systems sogar bei sehr niedrigen Temperaturen gewährleisten. <sup>[36]</sup>

Weiterhin ist noch zu beachten, dass die Notwendigkeit eines Zusatztanks das Gewicht des Fahrzeugs erhöht und somit den Kraftstoffverbrauch steigert, was ja gerade durch die Verbrennung des Kraftstoffs unter „mageren Betriebsbedingungen“ vermieden werden soll. Die Konsequenz daraus ist, dass die SCR-Technik für eine Anwendung in Personenkraftwagen nicht gerade eine hohe Attraktivität hat. In schweren Transportfahrzeugen wie z.B. Lastkraftwagen oder Omnibussen ist sie die Methode der Wahl, da hier das Gewicht des Zusatztanks keinen nennenswerten Beitrag zum Gesamtgewicht des Fahrzeugs leistet und daher den Kraftstoffverbrauch nicht wesentlich beeinflusst.

Bei leichten Fahrzeugen bedient man sich bevorzugt der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherungstechnologie.

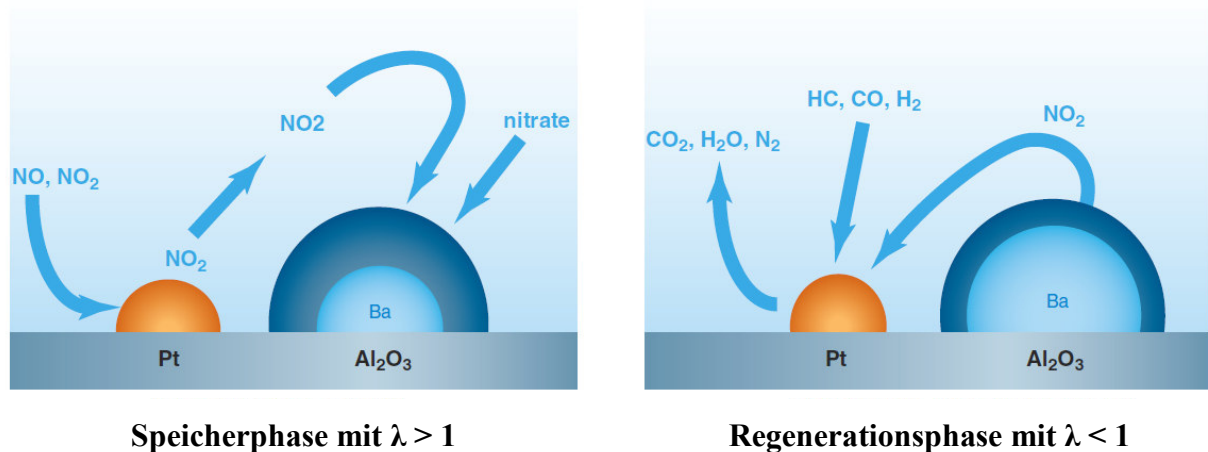
## 2.3 Die NO<sub>x</sub>-Einspeicherungstechnologie

### 2.3.1 Allgemein

Die NO<sub>x</sub>-Einspeicherungstechnologie wurde von Forschern bei Toyota entwickelt und im Jahr 1993 als Europäisches Patent angemeldet. <sup>[37,38]</sup> Das Funktionsprinzip eines NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators ist in Abb. 7 dargestellt und lässt sich folgendermaßen beschreiben:

Während der mageren Einspeicherphase ( $\lambda > 1$ ) wird NO in der sauerstoffreichen Atmosphäre unter dem katalytischen Einfluss von Platin zu NO<sub>2</sub> oxidiert und als Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) in einem Barium enthaltenden Material eingespeichert. Außerdem oxidiert der Sauerstoff in dieser Phase problemlos die unverbrannten Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Wenn das Speichermaterial gesättigt ist, also kein weiteres NO<sub>2</sub> mehr aufnehmen kann, wird die Betriebsweise für kurze Zeit auf die fette Regenerationsphase umgestellt und ein Gemisch mit hohem Kraftstoffanteil verbrannt ( $\lambda < 1$ ). In dieser Phase werden die eingespeicherten Stickstoffoxide thermisch oder chemisch ausgetrieben und mit den nun im Überschuss vorhandenen Reduktionsmitteln HC und CO am Platinkatalysator zu Stickstoff reduziert, wobei als Koppelprodukte noch zusätzlich CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entstehen. <sup>[39]</sup>



**Abb. 7:** Mechanismus der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und Reduktion an einem Speicherkatalysator. <sup>[39]</sup>

Die Dauer der fetten Betriebsphase soll wegen des damit verbundenen höheren Kraftstoffverbrauchs verglichen mit der mageren Phase möglichst kurz sein. Diese Vorgabe stellt an den Katalysator die Anforderung, dass sowohl die Desorption der eingespeicherten Stickstoffoxide, als auch deren Reduktion mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen muss. Zudem ist eine optimale Motorsteuerung unerlässlich, um die häufigen und zeitgenauen Wechsel der Mager-/Fett-Phasen zu gewährleisten. Die Dauer der NO<sub>x</sub>-Einspeicherphase liegt in Abhän-

gigkeit vom Motorbetriebspunkt und der Speicherkapazität des Katalysators zwischen 30 und 90 Sekunden, die Regenerationsphase unter fetten Bedingungen dauert dagegen nur 2 bis 5 Sekunden. <sup>[40]</sup>

### **2.3.2 Der Aufbau der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren**

Der Aufbau der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren entspricht im Wesentlichen dem Aufbau der herkömmlichen Drei-Wege-Katalysatoren, nur mit dem Unterschied, dass diese Katalysatoren noch eine zusätzliche Speicherkomponente enthalten, in der die Stickstoffoxide aus dem Abgasstrom eingespeichert werden. <sup>[17,41]</sup>

Die NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren bestehen demnach aus einem Trägermaterial, einem Washcoat, verschiedenen Edelmetallen und dem NO<sub>x</sub>-Speichermaterial. Diese einzelnen Bestandteile sollen nun etwas genauer erläutert werden. <sup>[42,43]</sup>

#### **Das Trägermaterial**

Als Trägermaterial werden keramische Wabenkörper, sogenannte Monolithe, oder metallische Wabenkörper verwendet. Bei den Monolithen hat sich wegen seiner geringen Wärmeausdehnung ( $\alpha = 1,05 - 1,25 \cdot 10^{-6}/\text{grad}$ ) und hohen mechanischen Belastbarkeit Cordierit, <sup>[44]</sup> ein Magnesium-Aluminium-Silikat mit der Zusammensetzung  $2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$ , durchgesetzt. <sup>[45]</sup> Die Oberfläche der einzelnen Kanäle des Monolithen wird mit einer oxidischen Zwischenschicht, dem Washcoat, belegt.

#### **Der Washcoat**

Der Washcoat besteht aus  $\gamma$ -Aluminiumoxid und enthält sowohl die Edelmetalle, als auch die Speicherkomponenten. Neben der besseren Haftung erbringt die Oxid-Zwischenschicht eine Vergrößerung der katalytisch wirksamen Oberfläche auf bis zu 20.000 m<sup>2</sup> pro Liter Katalysatorvolumen. Da  $\gamma$ -Aluminiumoxid eine hohe thermische Stabilität bis 1150°C besitzt eignet es sich gut für die Anwendung in einem Fahrzeugabgaskatalysator. Um die Sinterbeständigkeit und die katalytische Aktivität zu verbessern, werden zusätzlich noch Elemente aus der Reihe der Seltenerdmetalle wie Lanthan und Neodym in die Oxidschicht eingebaut. <sup>[44]</sup>



## **Die Edelmetalle**

Die Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium sind die katalytisch wirksamen Substanzen und in verschiedensten Kombinationen fein verteilt auf dem Washcoat aufgetragen. Sie katalysieren die Oxidation der HC und des CO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O unter mageren Betriebsbedingungen. Zeitgleich wird ein gewisser Anteil des im Abgas enthaltenen NO durch HC und CO zu N<sub>2</sub> und bzw. N<sub>2</sub>O reduziert, <sup>[32]</sup> wofür sich Rhodium als äußerst wirksam erwiesen hat. <sup>[40]</sup> Der größere Anteil an NO wird aber am Platinkontakt zu NO<sub>2</sub> oxidiert, um anschließend als Nitrat entweder in den Washcoat (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) selbst oder in der Speicherkomponente eingespeichert zu werden. <sup>[32]</sup> Die Oxidation des NO zu NO<sub>2</sub> ist nötig, da NO<sub>2</sub> schneller und leichter zu speichern ist als NO. <sup>[18]</sup>

Palladium bewirkt ein gutes HC-Anspringverhalten im mageren Abgas und wird daher der Pt/Rh Mischung zugesetzt. Allerdings hat Palladium eine hohe Schwefelempfindlichkeit, während sich eine Mischung aus Platin und Rhodium durch eine gute Schwefelverträglichkeit auszeichnet. Das sind die Gründe, warum eine Mischung dieser drei Edelmetalle für den Bau von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren verwendet wird. In welchem Massenverhältnis die drei Metalle nun in den Katalysator eingebaut werden, hängt aber nicht nur von ihren chemischen Eigenschaften, sondern auch vom gegenwärtigen Marktpreis des einzelnen Metalls ab. <sup>[40]</sup>

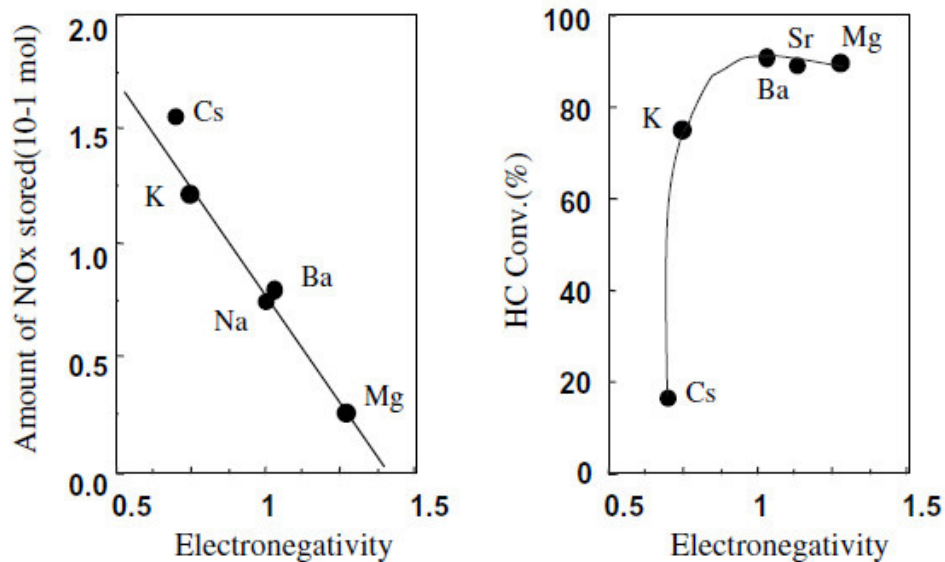
## **Die NO<sub>x</sub>-Speicherkomponenten**

Für einen praktischen Einsatz müssen die Speicherkomponenten zum Teil erheblichen Anforderungen genügen wie <sup>[46]</sup>

- ausreichende NO<sub>x</sub>-Speicherung im relevanten Temperaturbereich;
- schnelle, aber auch reversible Speicherung von NO/NO<sub>2</sub>;
- Regeneration des Speichers unter moderaten Bedingungen, so dass der Katalysator selbst nicht beschädigt wird;
- hohe Selektivität zu Stickstoff
- neutrales Verhalten gegenüber weiteren Abgasbestandteilen, wie H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, und besonders gegenüber SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>.

Als geeignete Speichermaterialien haben sich die Oxide und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle erwiesen. Experimentelle Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass die NO<sub>x</sub>-Speicherfähigkeit mit zunehmender Basizität der verwendeten Substanz ansteigt. <sup>[42]</sup> Da die Basizität wiederum mit der Elektronegativität zusammenhängt, bedeutet das, dass die Elektronegativität des betreffenden Metalls möglichst klein sein muss, um eine große Speicherkapazität des Materials zu erreichen.

$\text{NO}_x$  bildet also mit stärker basischen Substanzen stabilere Nitrate. Allerdings beeinflusst die Basizität des Speichermaterials nicht nur den Umsatz der Stickstoffoxide, sondern auch den der unverbrannten Kohlenwasserstoffe. <sup>[42]</sup> Weist die eingesetzte Speicherkomponente eine zu große Basizität auf, so wird zwar eine enorme Menge an  $\text{NO}_x$  eingespeichert, aber der Anteil an HC, der oxidiert wird, sinkt drastisch (s. Abb. 8).



**Abb. 8:** Die  $\text{NO}_x$ -Speicherfähigkeit und HC-Konversionsrate verschiedener Katalysatoren bei 300°C mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Pt/M/Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ . <sup>[17]</sup>

Der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator muss also nicht nur unter mageren Bedingungen eine ausreichend hohe Speicherkapazität für nitrose Gase besitzen, sondern auch unter fetten bzw. stöchiometrischen Bedingungen wie ein Drei-Wege-Katalysator fungieren können, also eine möglichst hohe HC-Konversionsrate aufweisen. Die Wahl des Speichermaterials ist demnach ein Kompromiss zwischen Basizität (=Speicherkapazität) und HC-Konversion. Takeuchi und Matsumoto schlossen daraus, dass sich die Oxide und Carbonate der Metalle Kalium und Barium am besten als  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponenten eignen. <sup>[17]</sup>

Die Verwendung von Kaliumverbindungen als Speichermaterialien hat gegenüber der von Bariumverbindungen den entscheidenden Nachteil, dass das Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ), welches das Hauptprodukt der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung ist, <sup>[47,48]</sup> bereits bei einer Temperatur von 334°C, die leicht am Katalysator erreicht wird, schmilzt. <sup>[49]</sup> Das beim Einsatz von Bariumverbindungen entstehende Bariumnitrat ( $\text{Ba(NO}_3)_2$ ) hingegen wird erst bei einer Temperatur von 592°C flüssig. <sup>[50]</sup>

Die Einspeicherung von Stickstoffoxiden wurde daher am detailliertesten für Systeme untersucht, die als Speicherkomponente Bariumoxid bzw. Bariumcarbonat enthielten. Im nächsten Abschnitt sollen einige Vorschläge für den Reaktionsmechanismus dargestellt werden.

### 2.3.3 Mögliche Mechanismen der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung

Um die NO<sub>x</sub>-Speichertechnik zu optimieren, sind umfangreiche Kenntnisse des Mechanismus der Einspeicherung von NO<sub>x</sub> in dem Speichermaterial erforderlich. Als eine der ersten schlug die Gruppe um Fridell einen Mechanismus für die Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in den Systemen BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor. <sup>[51]</sup> Sie konnten zu Beginn der Reaktion die Bildung von NO beobachten, was zeigt, dass die Probe durch NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Ein Kontrollexperiment an einer Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe zeigte keine Anzeichen einer derartigen Oxidation, was bedeutet, dass es die Bariumverbindung ist, die oxidiert wird. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit zwei verschiedenen Mechanismen.

Die erste Möglichkeit ist ein Mechanismus mit drei Reaktionsschritten:

Zuerst adsorbiert NO<sub>2</sub> schwach an BaO und bildet eine BaO–NO<sub>2</sub>-Spezies, die unter Bildung von BaO<sub>2</sub> und NO zerfällt. Das entstandene Bariumperoxid reagiert dann mit überschüssigem Stickstoffdioxid zu Bariumnitrat.



Diese Reaktionsgleichungen können zu einer Bruttogleichung zusammengefasst werden:



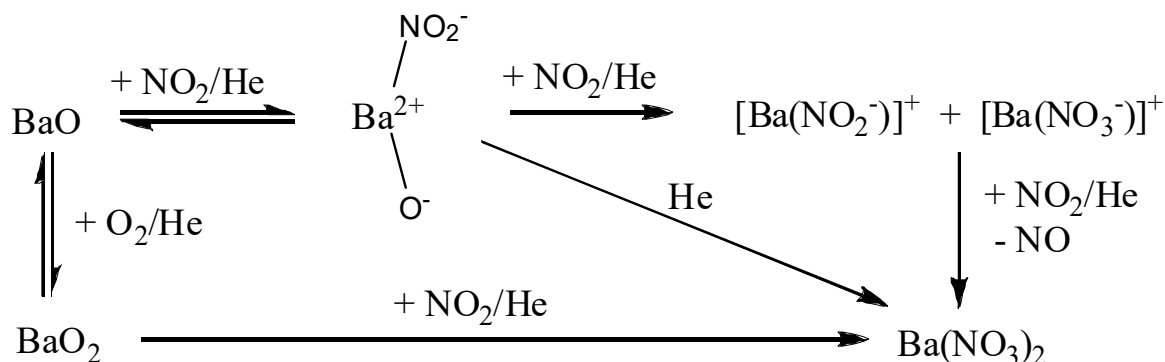
Die andere Möglichkeit ist, dass NO<sub>2</sub> auf der Bariumoxidoberfläche Nitrite bildet, welche durch weiteres NO<sub>2</sub> zu Nitraten oxidiert werden, während NO<sub>2</sub> selbst zu NO reduziert wird.

Hess und Lunsford verfolgten den zeitlichen Verlauf der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Bariumoxid auf Magnesiumoxid als Trägermaterial mit Hilfe der *in situ* Ramanspektroskopie. <sup>[52]</sup> Ihre Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden:

Die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Bariumoxid führt zur Bildung einer (O<sup>-</sup>-Ba<sup>2+</sup>-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)-Spezies, die eine Koordination zwischen dem Barium- und dem Stickstoffatom besitzt. Diese Nitrospezies (–NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) wandelt sich in Nitrit-Ionen um, während zeitgleich amorphe oder oberflächengebundene Nitratre entstehen. Bei andauernder Exposition des Materials gegenüber Stickstoffdioxid bildet sich schließlich Stickstoffmonoxid und kristallines Bariumnitrat. Durch die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff wird die Bildung der (O<sup>-</sup>-Ba<sup>2+</sup>-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)-Spezies unterdrückt, aber die von Nitrat beschleunigt. Bei höherer Temperatur (ca. 400°C) reagiert der molekulare Sauerstoff mit dem Bariumoxid zu kristallinem Bariumperoxid, das sich mit Stickstoffdioxid *direkt* zu kristallinem Bariumnitrat umsetzt. Es muss noch erwähnt wer-

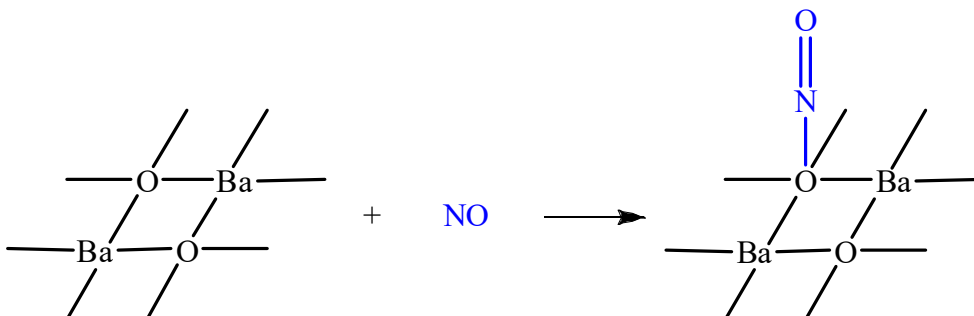
den, dass sich die  $(\text{O}^--\text{Ba}^{2+}-\text{NO}_2^-)$ -Spezies bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  ohne weitere Einwirkung von  $\text{NO}_2$  zu Nitrat umwandeln kann.

Der Reaktionsverlauf ist in Abb. 9 dargestellt:



**Abb. 9:** Zur Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{BaO}$  vorgeschlagener Mechanismus. [52]

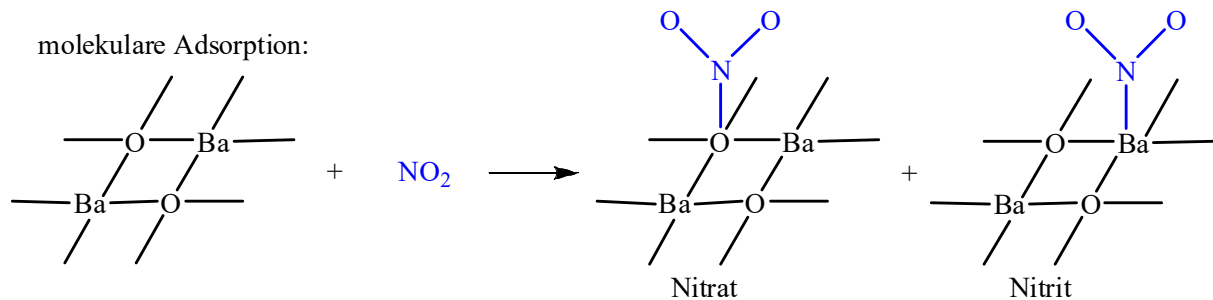
Die Gruppe um Schmitz untersuchte die Adsorption von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid an Bariumoxid mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. [53] Sie fanden heraus, dass  $\text{NO}$  bei Raumtemperatur vorzugsweise molekular unter Bildung von Nitrit an  $\text{BaO}$  adsorbiert, wie in Abb. 10 gezeigt ist.



**Abb. 10:** Bildung von Nitrit durch molekulare Adsorption von  $\text{NO}$  an  $\text{BaO}$ . [53]

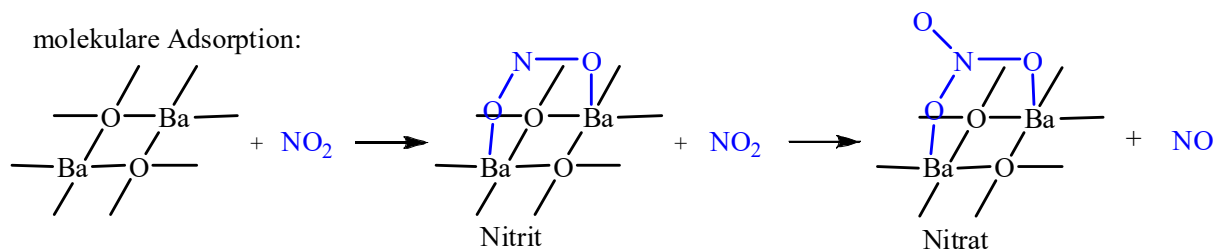
Die Adsorption von  $\text{NO}_2$  an  $\text{BaO}$  ist komplizierter als die von  $\text{NO}$  an  $\text{BaO}$ . So lässt sich bei Einwirkung einer geringen Menge  $\text{NO}_2$  auf  $\text{BaO}$  und zu Beginn der Einspeicherung die Bildung von Nitriten und Nitraten beobachten. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Menge an Nitrit ab und die von Nitrat zu, so dass am Ende der Reaktion auf der  $\text{BaO}$ -Oberfläche hauptsächlich Nitrat vorliegt. Diese Ergebnisse können mit zwei unterschiedlichen Reaktionsverläufen erklärt werden, bei denen die Bildung von Nitrit der Bildung von Nitrat vorausgeht. Der eine beinhaltet eine molekulare Adsorption, der andere eine dissoziative Adsorption des  $\text{NO}_2$ -Moleküls an  $\text{BaO}$ .

Bei der molekularen Adsorption kann das  $\text{NO}_2$ -Molekül mit seinem N-Atom entweder auf einem Oberflächensauerstoffion unter Bildung von Nitrat adsorbieren, oder auf einem Oberflächenbariumion, wobei Nitrit entsteht (Abb. 11).



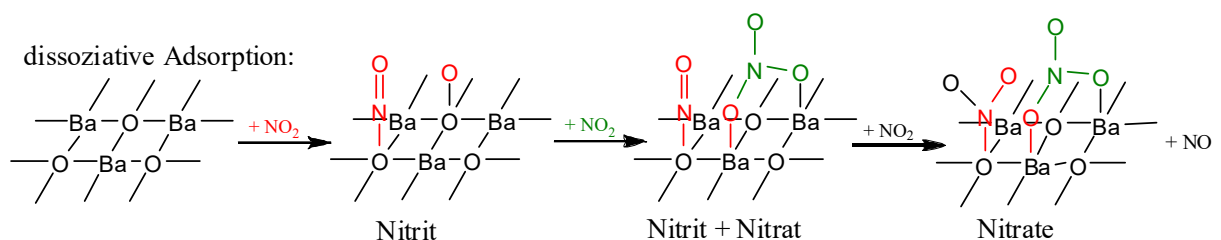
**Abb. 11:** Molekulare Adsorption von  $\text{NO}_2$  an BaO mit der parallelen Bildung von Nitrit und Nitrat. <sup>[53]</sup>

Es ist aber auch denkbar, dass die beiden Sauerstoffatome des  $\text{NO}_2$ -Moleküls je an ein Oberflächenbariumion adsorbieren (s. Abb. 12). In diesem Fall entsteht ein verbrücktes Nitrit, das mit weiterem  $\text{NO}_2$  zu einem verbrückten Nitrat oxidiert werden kann, wobei als Koppelprodukt NO gebildet wird.



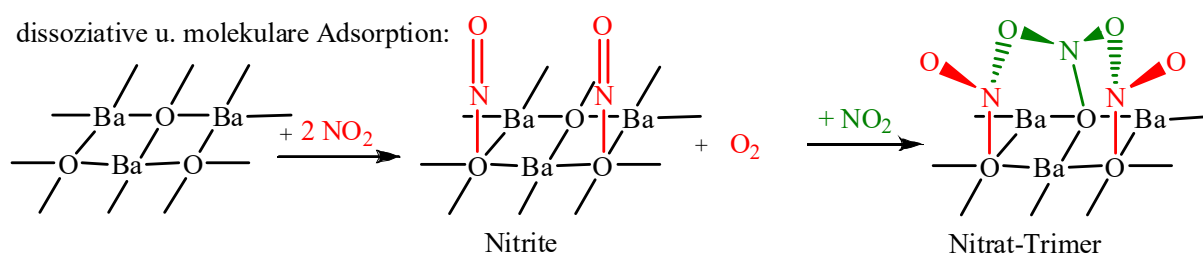
**Abb. 12:** Die Bildung von verbrücktem Nitrit durch Adsorption von  $\text{NO}_2$  an BaO mit anschließender Oxidation des Nitrits zum verbrückten Nitrat durch weiteres  $\text{NO}_2$ . <sup>[53]</sup>

Bei der dissoziativen Adsorption (s. Abb. 13) adsorbiert das  $\text{NO}_2$ -Molekül unter Bruch einer N-O-Bindung an jeweils zwei Oberflächensauerstoffionen des BaO unter Bildung von Nitrit und Peroxid. Sowohl das Nitrit als auch das Peroxid können mit überschüssigem  $\text{NO}_2$  weiterreagieren. Bei der Reaktion des Peroxids mit  $\text{NO}_2$  bildet sich über eine Umlagerung ein verbrücktes Nitrat. Das Nitrit wird durch  $\text{NO}_2$  zum Nitrat oxidiert, gleichzeitig wird NO frei. Bei beiden Reaktionen entstehen als Endprodukte Nitrate.



**Abb. 13:** Einspeicherung von Stickstoffdioxid an Bariumoxid durch dissoziative Adsorption. <sup>[53]</sup>

Die vorgeschlagenen Mechanismen sind plausibel, vor allem weil sie mit anderen publizierten Erkenntnissen übereinstimmen <sup>[51,54]</sup> (z.B. Bildung von Nitrit vor Nitrat, Entstehung von NO). Eine stöchiometrische Betrachtung der Adsorption von NO und NO<sub>2</sub> auf BaO in Bezug auf die Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff bestätigt zwar die molekulare Adsorption von Stickstoffmonoxid, sie zeigt aber auch, dass es für die Adsorption von Stickstoffdioxid noch mindestens einen anderen alternativen Reaktionsverlauf geben muss, der zudem noch zwei Kriterien zu erfüllen hat. Ein Kriterium wird schon von den beiden genannten Mechanismen erfüllt, nämlich die Bildung von Nitrit vor Nitrat. Des Weiteren muss der alternative Mechanismus erklären können, warum auf der Bariumoxid-Oberfläche weniger adsorbierter Sauerstoff nachgewiesen werden kann, als dies bei der Adsorption von NO<sub>2</sub> zu erwarten gewesen wäre. Ein Reaktionsverlauf, der diesen Kriterien genügt ist in Abb. 14 dargestellt. <sup>[53]</sup>

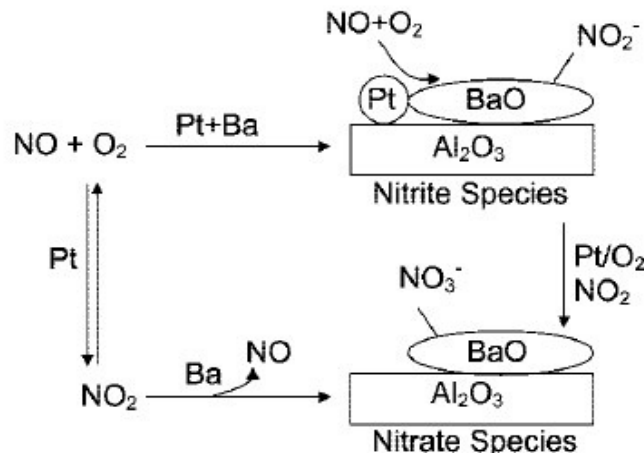


**Abb. 14:** Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von Nitrat via Nitrit aus NO<sub>2</sub> und BaO mit nachfolgender Adsorption von weiterem NO<sub>2</sub>. <sup>[53]</sup>

Ein NO<sub>2</sub>-Molekül adsorbiert dissoziativ mit seinem N-Atom an ein Oberflächensauerstoffion des BaO und bildet Nitrit während gleichzeitig Sauerstoff frei wird. Im weiteren Reaktionsverlauf kann ein NO<sub>2</sub>-Molekül auch molekular adsorbieren, so dass es mit zwei Oberflächennitriten wechselwirken kann. Dadurch entsteht ein Komplex, in dem alle Stickstoffatome an je drei Sauerstoffatome koordiniert sind (trimer cluster) ähnlich wie in Nitrat. <sup>[53]</sup>

Dieser alternative Reaktionsverlauf berücksichtigt allerdings nicht die Bildung von Stickstoffmonoxid. Es ist aber auch nicht zu erwarten, dass die Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Bariumoxid exklusiv über einen einzigen Mechanismus verläuft und solche Diskrepanzen wahrscheinlich auf die Koexistenz verschiedener Reaktionsverläufe zurückgeführt werden können. <sup>[53]</sup>

Forzatti et al. haben gezeigt, dass die Einspeicherung von NO in Gegenwart von Sauerstoff in einem Katalysator der Zusammensetzung Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über zwei unterschiedliche Mechanismen erfolgt, die parallel zueinander verlaufen (s. Abb. 15). <sup>[55,56,57]</sup>



**Abb. 15:** Die zwei unterschiedlichen Mechanismen, nach denen die Oxidation und Einspeicherung von NO in einen Katalysator der Zusammensetzung Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgt. <sup>[55]</sup>

Der Mechanismus, der im unteren Teil von Abb. 15 abgebildet ist, wird als Nitrat-Route bezeichnet. Dieser Route zufolge wird NO durch Sauerstoff unter der katalytischen Wirkung von Platin zu NO<sub>2</sub> oxidiert und anschließend an die Oberflächenbariumionen des BaO adsorbiert. Bei diesem Vorgang entstehen Nitrate und Stickstoffmonoxid.

Der andere Mechanismus, der im oberen Teil von Abb. 15 zu sehen ist, wird als Nitrit-Route bezeichnet. Erfolgt die Einspeicherung des NO über die Nitrit-Route, so wird das Stickstoffmonoxid am Platinkontakt oxidiert und dann direkt an benachbarte Oberflächenbariumionen als Nitrit adsorbiert, welches schließlich durch Sauerstoff und Stickstoffdioxid zu Nitrat oxidiert wird.

Nach welcher Route nun die Einspeicherung des Stickstoffmonoxids abläuft, hängt von der Menge an Barium ab, die der Katalysator enthält. Bei einer geringen Bariumbeladung dominiert die Nitrat-Route, während bei hoher Bariumbeladung die Nitrit-Route überwiegt. Dieser Effekt kann mit der Anzahl der an Platin benachbarten Bariumionen erklärt werden. Mit zunehmender Bariumbeladung befinden sich immer mehr Bariumionen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Platin, was zu einer Begünstigung der Nitrit-Route führt.

### 2.3.4 Deaktivierung der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren

Die NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren können durch die Vergiftung mit Schwefel, thermischer Alterung und Ablagerung von Kohlenstoff deaktiviert werden. <sup>[58]</sup> Die Details der Deaktivierung sollen am Beispiel eines Katalysators der Zusammensetzung Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erläutert werden.

#### Die Vergiftung mit Schwefel (Sulfatisierung)

Kraftstoffe enthalten aufgrund ihrer fossilen Herkunft immer eine gewisse Menge an schwefelhaltigen Verbindungen. Der Schwefel in diesen Verbindungen wird bei der Verbrennung des Kraftstoffs zu Schwefeldioxid oxidiert, welches den NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator vergiftet.

Die Vergiftung des Katalysators erfolgt auf zwei verschiedene Arten: <sup>[39]</sup>

- (1) Das Schwefeldioxid reagiert mit Sauerstoff am Platinkontakt zu Schwefeltrioxid, das dann mit dem Washcoat ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu Aluminiumsulfat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) reagiert, welches die Oberfläche des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedeckt oder dessen Mikroporen verstopft und damit die katalytisch wirksame Oberfläche stark reduziert.
- (2) Ähnlich wie der Washcoat reagiert auch die Speicherkomponente (BaO bzw. BaCO<sub>3</sub>) mit Schwefeldioxid bzw. Schwefeltrioxid unter Bildung des entsprechenden Sulfats (BaSO<sub>4</sub>). Da Sulfate thermodynamisch weitaus stabiler sind als Nitrate, kann die Speicherkomponente kein NO<sub>x</sub> mehr aufnehmen, wenn sie einmal zu BaSO<sub>4</sub> reagiert hat.

#### Die Entgiftung von Schwefel (Desulfatisierung)

Genau wie Bariumnitrat kann auch Bariumsulfat unter fetten, also reduzierenden Bedingungen regeneriert werden. Dafür sind allerdings höhere Temperaturen ( $T > 650^\circ\text{C}$ ) und ein längerer Zeitraum ( $> 10 \text{ min}$ ) erforderlich. Es ist zwar möglich die Desulfatisierung durch eine Erhöhung der Regenerationstemperatur zu beschleunigen, dadurch kommt es aber zur thermischen Alterung des Katalysators, was diesen ebenfalls deaktiviert. <sup>[32]</sup>

#### Thermische Alterung

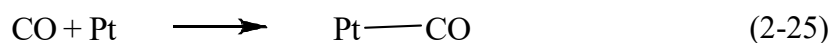
Ein anderes ernsthaftes Problem ist die thermische Deaktivierung der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren. Sobald die Temperatur auf über 700°C steigt kommt es zu Sinterprozessen, von denen sowohl die Edelmetalle als auch die Speicherkomponenten betroffen sind. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der katalytisch wirksamen Oberfläche. <sup>[59]</sup> In Gegenwart von Sauerstoff bilden sich außerdem Platinoxide, die keine katalytische Wirkung bei der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> haben und daher die Speicherkapazität des Katalysators herabsetzen. <sup>[60]</sup>



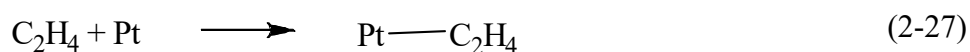
Darüber hinaus kann es in Abhängigkeit von der Bariumbeladung zu Festkörperreaktionen der Katalysatormaterialien kommen. <sup>[61,62]</sup> Falls der Massenanteil an Barium weniger als 8% beträgt, reagieren das BaO der Speicherkomponente und das  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des Washcoats bis zu einer Temperatur von 1000°C nicht miteinander. Bei einer Bariumbeladung von 20 Massenprozent hingegen kommt es ab einer Temperatur von 800°C zur Bildung des Spinells Bariumaluminat (BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Das wurde damit erklärt, dass sich bei einer geringen Bariumbeladung nur eine dünne BaO-Schicht auf der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche bildet, die mit diesem nicht reagiert. Bei einer höheren Bariumbeladung wird hingegen „bulk-BaO“ gebildet, welches mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reagiert. <sup>[63]</sup> Die Speicherkapazität des Katalysators für nitrose Gase wird durch die Bildung des Bariumaluminats deutlich verringert. <sup>[64,65]</sup>

### Die Ablagerung von Kohlenstoff

Durch die Zersetzung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen kommt es zur Ablagerung von Kohlenstoff auf Platin, wodurch der Katalysator deaktiviert wird, da das Edelmetall nun für die katalytische Oxidation des NO in der mageren Speicherphase bzw. für die katalytische Reduktion der freigesetzten Stickstoffoxide in der fetten Regenerationsphase nicht mehr zur Verfügung steht. Kohlenstoff kann auf Platin durch die folgenden Reaktionen abgelagert werden: <sup>[49]</sup>



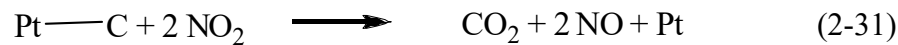
Die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (hier am Beispiel von Ethen dargestellt) an Platin läuft folgendermaßen ab: <sup>[66]</sup>



Die Kohlenstoffablagerung ist reversibel, da der Kohlenstoff während der mageren Betriebsphase durch Stickstoffmonoxid oxidativ entfernt werden kann. Das kann entweder durch eine direkte Reaktion des Kohlenstoffs mit Stickstoffmonoxid erfolgen.



oder durch vorherige Oxidation des NO zu NO<sub>2</sub> und anschließende Reaktion des NO<sub>2</sub> mit dem Kohlenstoff. [66-68]



Eine weitere Einschränkung bezüglich des Einsatzes der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren ist die Tatsache, dass sie bei der Verwendung von Bariumoxid oder Bariumcarbonat als Speicherkomponenten nur in einem Temperaturbereich von 230 bis 400°C eine zufriedenstellende Speicherkapazität aufweisen. [18,69] Das ist für die Abgastemperaturen eines Dieselmotors, die im Volllastbetrieb zwar 700 bis 800°C erreichen, aber im Stadtverkehr auf unter 200°C fallen können [70] und für den Kaltstart eines Motors zu hoch.

Obwohl es mit dem in diesem Abschnitt beschriebenen Katalysator (Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gelungen ist, die Schadstoffemissionen von Magermotoren enorm zu senken, ist es für die Realisierung einer serienmäßigen Anwendbarkeit der NSR-Technologie auf globaler Ebene unumgänglich kostengünstige, hoch effiziente und gegenüber Katalysatorgiften widerstandsfähige NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren zu entwickeln, die zudem eine ausreichend hohe Tieftemperaturaktivität haben. [58]

Das folgende Kapitel soll eine kurze Übersicht über die bisherigen Entwicklungen auf dem Gebiet der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalyse liefern.

### 2.3.5 Entwicklung von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren

Bei der Entwicklung der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren konzentriert man sich hauptsächlich auf die Erhöhung der Oxidationsrate von NO bzw. Reduktionsrate von NO<sub>x</sub> durch die Verbesserung der katalytischen Aktivität der Edelmetalle, und auf die Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, Schwefeltoleranz sowie thermischen Stabilität von Washcoat und Speicherkomponenten. [58]

Für die Anwendung in der Autoabgaskatalyse sind drei Edelmetalle von Interesse, diese sind Platin, Palladium und Rhodium. [40]

Platin ist das am häufigsten eingesetzte Edelmetall in der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalyse und gilt als das Metall mit der größten Oxidationskraft für Stickstoffmonoxid. Ein Vergleich zwischen den Katalysatoren bestehend aus Pd/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt allerdings, dass der Palladium enthaltende Katalysator eine größere NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität und eine bessere NO<sub>x</sub>-Reduktionsaktivität aufweist als der Platin enthaltende. [71]

XPS-Analysen geben Aufschluss darüber, dass der im Vergleich zu Pt<sup>2+</sup>/Pt leichtere Wechsel zwischen Pd<sup>2+</sup>/Pd, der durch das geringere Redox-Potential von Pd<sup>2+</sup>/Pd zustande kommt, der Grund für diese Beobachtungen ist. [72,73]

Pd/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt aber nur in einem Temperaturintervall von 250 – 375°C eine höhere katalytische Aktivität als Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Ursache dafür ist, dass die Reduktion von NO<sub>x</sub> in diesem Temperaturbereich über Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht komplett abläuft, da NO und kohlenstoffhaltige Substanzen (HC, CO) an Platin adsorbieren und so aktive Zentren an diesem blockieren. Bei höheren Temperaturen (z.B. 400°C) verhindert BaO diese Adsorption ans Platin und Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt nun eine etwas bessere katalytische Aktivität als Pd/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [49,74]

Rhodium hat von den drei Metallen die größte Aktivität zur Reduktion von NO<sub>x</sub>. Der Gesamtumsatz der Stickstoffoxide ist aber bei Rhodium, verglichen mit Palladium und Platin, am geringsten. Die niedrige NO<sub>x</sub>-Konvertierung des Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators resultiert aus seiner geringen Oxidationskraft bezüglich NO zu NO<sub>2</sub> und seiner damit verbundenen geringen NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität. [75,76]

Rhodium alleine eignet sich also nicht zur Verwendung in NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren. In Kombination mit Platin hingegen verbessert Rhodium den NO<sub>x</sub>-Umsatz. Der Katalysator Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidiert zwar weniger NO zu NO<sub>2</sub> als Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reduziert aber mehr NO<sub>x</sub>, was im Endeffekt zu einer besseren Gesamtaktivität des rhodiumhaltigen Speicherkatalysators führt. [58,77]

Um die Schwefelempfindlichkeit und thermische Stabilität von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren zu verbessern existieren zwei Strategien.

Die eine Strategie ist es, eine Substanz als Washcoat zu verwenden, die mit dem Speicherma-  
terial entweder überhaupt keine Mischoxide bildet oder nur solche, die sich in Gegenwart von  
Kohlenstoffdioxid oder Stickstoffoxiden leicht wieder zersetzen. Die andere besteht darin die  
Speicherkomponente Barium durch ein anderes Alkali- oder Erdalkalimetall zu ersetzen. [58]

Das aussichtsreichste Material die Vergiftung des Washcoats in den Griff zu bekommen ist  
Titandioxid. [39,78] Es ist aber nicht ratsam komplett auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid im Washcoat zu  
verzichten. TiO<sub>2</sub> weist zwar eine bessere Schwefelverträglichkeit als  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf, aber es be-  
sitzt eine geringere thermische Stabilität und kann auch nicht soviel NO<sub>x</sub> aufnehmen wie die-  
ses. Durch Zufügen kleiner Mengen TiO<sub>2</sub> zum  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Washcoat kann die Menge an gebilde-  
tem Sulfat reduziert werden. Außerdem unterdrückt Titandioxid das Wachstum der Sulfatpar-  
tikel ohne dabei die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität zu verringern. Das ist vorteilhaft, denn je kleiner  
die Sulfatpartikel sind, desto leichter können sie während der fetten Phase reduziert werden.  
Zudem haben thermogravimetrische Messungen ergeben, dass schwefelhaltige Komponenten  
bereits bei unter 600°C von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desorbiert werden, wenn dieses mit Lithium dotiert ist.  
Um die Schwefelresistenz des Washcoats möglichst weit zu erhöhen, ist es demnach ange-  
bracht mit Lithium dotiertes  $\gamma$ -Aluminiumoxid zu verwenden, dem kleine Mengen an Titandi-  
oxid zugefügt wurden. [45]

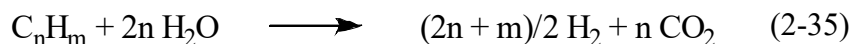
Eine weitere Möglichkeit die Regenerationsfähigkeit des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Washcoat zu verbessern  
besteht darin, die Schichtdicke des  $\gamma$ -Aluminiumoxids auf dem Träger möglichst dünn und  
einheitlich aufzutragen, da die Desorption von schwefelhaltigen Spezies aus dickeren Schich-  
ten wesentlich schwieriger ist als aus dünneren. Dies kann durch die Verwendung von Trä-  
gern erfolgen, die hexagonal geformte Zellen besitzen. Auf diesen ist die Schichtdicke viel  
einheitlicher als z.B. auf quadratisch geformten Zellen, wo die Schichtdicke des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an  
den Rändern viel dicker ist als in der Mitte. [17]

Für die Desulfatisierung der bariumhaltigen Speicherkomponenten hat sich Wasserstoff als  
das wirksamste Reduktionsmittel erwiesen. [45]



Der Abgasstrom eines Magermix-Ottomotors enthält während der fetten Phase allerdings nur  
ca. 0,3 Vol.-% Wasserstoff. Dieser reagiert dann aber sofort mit an der Katalysatoroberfläche  
adsorbiertem Sauerstoff und eingespeichertem NO<sub>x</sub>, so dass kein H<sub>2</sub> für die Reduktion von  
BaSO<sub>4</sub> mehr übrig ist. Der Abgasstrom enthält aber auch ca. 10 Vol.-% Wasserdampf und

0,5 Vol.-% unverbrannte Kohlenwasserstoffe, mit denen Wasserstoff unter der katalytischen Einwirkung von Rhodium, das auf Zirkoniumdioxid dispergiert wurde, *in situ* erzeugt werden kann (steam reforming reaction).

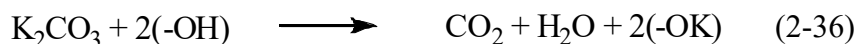


Auf diese Weise ist es möglich die Menge an Wasserstoff im Abgasstrom soweit zu erhöhen, dass genug da ist, um Bariumsulfat zu reduzieren und das Speichermaterial entsprechend zu regenerieren. <sup>[17]</sup>

Soll das Speichermaterial Barium durch ein anderes Erdalkalimetall ersetzt werden, so ist zu beachten, dass die Basizität dieser Metalle stark mit deren Speicherverhalten korreliert. So zeigt Barium den höchsten NO<sub>x</sub>-Umsatz, gefolgt von Strontium und Calcium. Katalysatoren mit Magnesium als Speicherkomponente weisen die geringste NO<sub>x</sub>-Konvertierungsrate auf. <sup>[79]</sup> Für die Einspeicherung von Stickstoffoxiden ist Magnesium allein nicht brauchbar, wird aber in einem Katalysator z.B. Barium partiell durch Magnesium ersetzt, so lässt sich dessen Aktivität bei tieferen Temperaturen verbessern. Der Katalysator mit der Zusammensetzung Pt/Ba-Mg/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte bei 200°C eine größere Speicherkapazität als der Pt/Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Bei höheren Temperaturen (300 und 400°C) konnte der entgegengesetzte Trend beobachtet werden. Eine weitere günstige Eigenschaft des Ba-Mg Systems ist, dass es eine hohe Resistenz gegenüber Schwefel aufweist. <sup>[80]</sup>

Abgesehen von den Erdalkalimetallen wird auch das Alkalimetall Kalium oft als Speicherkomponente in NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren verwendet.

Wird das Kalium als Kaliumcarbonat auf den γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger aufgebracht, so zersetzt sich das Carbonat bei Temperaturen um 200°C und die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen, die auf der Oberfläche des γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert sind, werden durch Kaliumatome ersetzt. <sup>[47]</sup>



Liu et al. untersuchten die Adsorption von NO und SO<sub>2</sub> in Gegenwart von Sauerstoff an Katalysatoren der Zusammensetzung Pt/K/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, die jeweils bei 500, 650 und 800°C kalziniert wurden. <sup>[81]</sup>

Sie stellten fest, dass sowohl die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität, als auch die Schwefelempfindlichkeit dieser Katalysatoren stark von der Kalziniertemperatur des TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Trägers abhängt. Der Katalysator, dessen Träger bei 500°C kalziniert wurde zeigte die größte spezifische Oberfläche, aber die kleinste Speicherkapazität. Durch Erhöhung der Kalziniertemperatur auf 650 bzw. 800°C nahm die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität zwar deutlich zu, die Beständigkeit gegenüber Schwefel verringerte sich hingegen. Dieses Verhalten kann mit der Anwesenheit von zwei

verschiedenen Arten von Kaliumatomen auf der Katalysatoroberfläche erklärt werden. <sup>[48]</sup>

Nach einer Kalzinierung bei 500°C befindet sich auf der Oberfläche des Trägers noch eine große Menge an Hydroxylgruppen, wodurch die thermische Zersetzung des Kaliumcarbonats unter gleichzeitiger Bildung von OK-Gruppen gefördert wird. Dieser Zustand führt zu einer hohen Schwefeltoleranz, aber geringen NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität. Bei höherer Kalziniertemperatur verringert sich die Anzahl der OH-Gruppen auf der Trägeroberfläche, so dass dort nun hauptsächlich hochdisperses K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorliegt. Außerdem bilden sich noch Lewis acide Stellen. Die Wechselwirkung zwischen diesen Stellen und dem Kaliumcarbonat hat neben einer größeren NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität eine niedrigere Schwefelresistenz zur Folge.

Nach der Behandlung der schwefelvergifteten Katalysatoren mit Wasserstoff zeigte der Katalysator, dessen Träger bei 650°C kalziniert wurde, ein besseres NO<sub>x</sub>-Speicherverhalten als die beiden anderen, was ihn für die Anwendung in der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalyse geeigneter macht als diese. <sup>[81]</sup>

Eine Substanz, die für eine Verwendung in NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren außerordentlich gute Eigenschaften besitzt, ist das Cerdioxid (CeO<sub>2</sub>). So lässt sich durch die Anwesenheit von Cerdioxid sowohl die Toleranz gegenüber Schwefel, <sup>[82]</sup> als auch die thermische Beständigkeit der NSR-Katalysatoren erhöhen. <sup>[83]</sup> Bei Temperaturen ab 800°C gehen zwar auch Cerdioxid und Bariumoxid eine Festkörperreaktion miteinander ein, wobei Bariumcerat (BaCeO<sub>3</sub>) entsteht. Dieses ist aber im Gegensatz zu dem Spinell Bariumaluminat, der durch die Reaktion von Bariumoxid und  $\gamma$ -Aluminiumoxid gebildet wird, instabil und zersetzt sich bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C in Gegenwart von NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O zu Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>. Die thermische Alterung des Pt/BaO/CeO<sub>2</sub>-Katalysators kann also rückgängig gemacht werden. <sup>[62]</sup> Einspeicherungsversuche von Stickstoffoxiden in Cerdioxid in einem Temperaturbereich von 50 bis 300°C haben zudem ergeben, dass dieses Material eine hohe Tieftemperaturaktivität hat. <sup>[84]</sup> Desweiteren wird CeO<sub>2</sub> bereits in der katalytischen Abgasnachbehandlung von Kraftfahrzeugen mit Ottomotor eingesetzt. Es ist nämlich ein wichtiger Bestandteil des Drei-Wege-Katalysators und dient in diesem als Sauerstoffspeicher. <sup>[85]</sup>

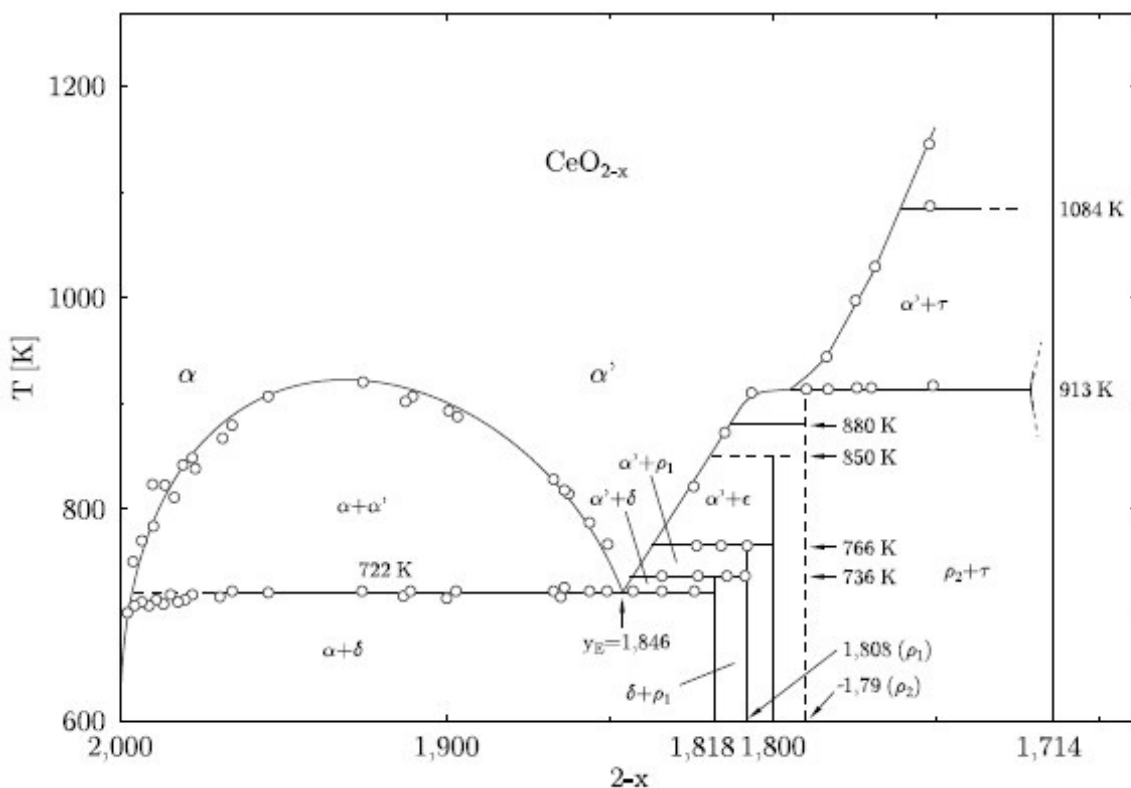
Aufgrund der Tatsache, dass dem Cerdioxid bei der Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren eine solch enorme Bedeutung zukommt, und der überwiegende Teil dieser Dissertation von CeO<sub>2</sub> handelt, sollen die Eigenschaften dieser Substanz im nächsten Kapitel ausführlicher beschrieben werden.

## 2.4 Informationen zu Cerdioxid (CeO<sub>2</sub>)

### 2.4.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von Cerdioxid

Die chemische Verbindung Cerdioxid ist ein blasses, hellgelbes Pulver mit der Summenformel CeO<sub>2</sub>. Sie kann entweder direkt aus den Elementen durch Verbrennung von Cer in einer Sauerstoffatmosphäre bei 150°C hergestellt werden oder durch thermische Zersetzung anderer Cerverbindungen wie z.B. Cer(III)nitrat-Hexahydrat oder Cer(III)oxalat. [86]

Cerdioxid kristallisiert in der Fluorit-Struktur mit der Raumgruppe Fm3m. Es ist eine berthollide Verbindung, d.h. es existiert im Gegensatz zu einer daltoniden Verbindung nicht nur das Cerdioxid mit der stöchiometrischen Zusammensetzung CeO<sub>2</sub>, sondern in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur kann es durch die Entfernung von Oberflächen-sauerstoffatomen zur Bildung von nichtstöchiometrischen Cerdioxid der Zusammensetzung CeO<sub>2-x</sub> (0 ≤ x ≤ 0,5) kommen. Durch diesen Vorgang entstehen Sauerstoff-Leerstellen. Die Ladungsneutralität wird durch die Reduktion von Ce(IV) zu Ce(III) gewährleistet. [87] Abb. 16 zeigt das Phasendiagramm des Cerdioxids, welches von Ricken et al. durch die Messung von Wärmekapazitäten bestimmt wurde. [88]



**Abb. 16:** Das Phasendiagramm von CeO<sub>2-x</sub> im Bereich der Zusammensetzung von  $2 > 2 - x > 1,714$  und im Temperaturbereich von  $600 < T < 1300$  K. [88]

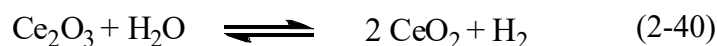
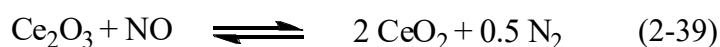
Bemerkenswert ist auch, dass die Fluorit-Struktur der Verbindung erhalten bleibt, solange die Temperatur während der Reduktion unter 600°C bleibt. Allerdings wird die Gitterkonstante mit steigender Temperatur immer größer was eine Ausdehnung des Fluorit-Gitters anzeigt. Das Ansteigen der Gitterkonstanten kommt durch die Reduktion des Ce(IV) zu Ce(III) zustande, da der Radius von Ce(III)-Ionen größer ist als der von Ce(IV)-Ionen und die Ce(III)-Ionen folglich mehr Platz benötigen als die Ce(IV)-Ionen, was schließlich zu einer Expansion des Fluorit-Gitters führt. <sup>[87,89]</sup> Bei größeren Abweichungen von der Stöchiometrie werden deshalb leichte Abweichungen von der kubischen Symmetrie des stöchiometrischen Materials festgestellt, die im Phasendiagramm zur Bildung der  $\alpha'$ - und  $\delta$ -Phasen führen. <sup>[88]</sup> Die Fähigkeit des Cerions in Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs zwischen den Oxidationsstufen +3 und +4 zu wechseln wird durch die folgende Gleichung dargestellt: <sup>[87]</sup>



Die Menge an Sauerstoff, die bei der Hinreaktion freigesetzt bzw. bei der Rückreaktion aufgenommen wird, wird als Sauerstoffspeicherkapazität (engl. oxygen storage capacity, OSC) des Cerdioxids bezeichnet. <sup>[90]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaft wird Cerdioxid bei einer Vielzahl von industriellen Prozessen und Produkten verwendet, wie z.B. der Wassergas-Shift-Reaktion, <sup>[91]</sup> der Festoxidbrennstoffzelle <sup>[92]</sup> und dem Cer(IV)oxid-Cer(III)oxid-Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff. <sup>[93]</sup>

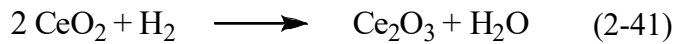
## 2.4.2 Cerdioxid in der Drei-Wege-Katalyse

Seine wichtigste Anwendung findet Cerdioxid in der Autoabgaskatalyse. Es ist dort ein sehr wertvolles Additiv zum Drei-Wege-Katalysator, da es wegen seiner Fähigkeit Sauerstoff einzuspeichern bzw. freizusetzen das  $\lambda$ -Fenster erweitern kann. So speichert Cerdioxid unter mageren Betriebsbedingungen überschüssigen Sauerstoff ein und setzt ihn unter fetten Betriebsbedingungen zur Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen wieder frei. Cerdioxid reagiert aber nicht nur mit molekularem Sauerstoff, sondern auch mit anderen Molekülen im Abgasstrom, sofern diese sauerstoffhaltig sind. So laufen unter mageren Bedingungen folgende Reaktionen mit reduziertem Cerdioxid ab: <sup>[87]</sup>





und unter fetten Bedingungen mit oxidiertem Cerdioxid: <sup>[87]</sup>



Cerdioxid erweitert aber nicht nur das  $\lambda$ -Fenster, sondern hilft auch die Dispersion der Edelmetalle zu erhalten und erhöht die thermische Stabilität der  $\gamma$ -Aluminiumoxidphase. <sup>[90,94]</sup>

Bei der Verwendung von Cerdioxid in der Drei-Wege-Katalyse gibt es allerdings das Problem der thermischen Stabilität der Substanz. Die Drei-Wege-Katalysatoren sind häufig Temperaturen über 1000°C ausgesetzt. Bei so hohen Temperaturen sinkt die Sauerstoffspeicherkapazität des Cerdioxids drastisch ab. Der Grund dafür ist die thermische Alterung des Materials aufgrund des Wachstums der  $\text{CeO}_2$ -Kristallitgröße, die zudem mit einem enormen Verlust an aktiver Oberfläche und/oder Bildung von  $\text{CeAlO}_3$ -Phasen einhergeht. <sup>[95]</sup>

Um nun die Redox-Eigenschaften des Cerdioxids für die verschiedenen Anwendungen (vor allem für die Drei-Wege-Katalyse) entsprechend nutzen zu können, ist es unerlässlich dessen thermische Eigenschaften und den Erhalt der aktiven Oberfläche bei hohen Temperaturen zu verbessern. Eine Möglichkeit dazu bietet der Einbau verschiedenvalenter Kationen in das  $\text{CeO}_2$ -Gitter. Dadurch verbessert sich die thermische Stabilität des Cerdioxids und seine physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Ionenleitfähigkeit und Gitterkonstanten werden positiv beeinflusst. <sup>[95]</sup> Die Substanz, die am besten dazu geeignet ist die thermische Stabilität und das Redoxverhalten von Cerdioxid zu verbessern, ist Zirkoniumdioxid. Die festen Lösungen, die  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  miteinander bilden zeigen im Vergleich mit reinem Cerdioxid eine höhere Sauerstoffspeicherkapazität und ein besseres Reduktionsverhalten. <sup>[94,96,97]</sup>

### 2.4.3 Cerdioxid in der $\text{NO}_x$ -Einspeicherungstechnik

Die in den vorherigen beiden Abschnitten beschriebenen Eigenschaften von Cerdioxid macht man sich auch in der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherungstechnik, die als Weiterentwicklung der Drei-Wege-Katalyse betrachtet werden kann, zu Nutze.

So zeigten Einspeicherungsexperimente von NO bei 200°C an hydrothermisch gealterten cerfreien und cerhaltigen Katalysatoren, dass die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität der cerfreien Proben von deren Fähigkeit NO zu  $\text{NO}_2$  zu oxidieren abhängig ist. Die cerhaltigen Proben hingegen wiesen eine ziemlich schwache Aktivität bezüglich der Oxidation von Stickstoffmonoxid auf, aber dennoch eine recht hohe  $\text{NO}_x$ -Speicherfähigkeit. <sup>[98]</sup>

DRIFT spektroskopische Messungen ergaben, dass die Einspeicherung bei Katalysatoren, die überwiegend  $\gamma$ -Aluminiumoxid enthalten zum größten Teil über die Nitrat-Route verläuft, während bei den auf Cerdioxid basierenden Katalysatoren die Nitrit-Route überwiegt. <sup>[55,98]</sup>

Wird nun nicht NO, sondern NO<sub>2</sub> als NO<sub>x</sub>-Quelle für die Einspeicherung verwendet, so ist die Speicherkapazität aller Katalysatoren bedeutend höher. <sup>[98]</sup> Diese Tatsache zeigt, dass es für die Applikation immer vorteilhaft ist, das Stickstoffmonoxid aus dem Motorenabgas zu Stickstoffdioxid zu oxidieren, unabhängig vom Speichermaterial des Katalysators.

Da die Oxidation von Stickstoffmonoxid für die Minderung der Stickstoffoxide im Abgasstrom eine derart entscheidende Bedeutung hat, ist es nunmehr zweckmäßig die Oxidationskräfte der verschiedenen Katalysatoren zu untersuchen. Die höchste Oxidationswirkung zeigte der Katalysator mit der Zusammensetzung Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer NO zu NO<sub>2</sub> Konversionsrate von 24% bei 200°C. Im Gegensatz dazu zeigte reines CeO<sub>2</sub> fast gar keine und Pt/CeO<sub>2</sub> nur eine sehr schwache Oxidationsaktivität. <sup>[98]</sup>

Das ist bemerkenswert, denn XRD und TEM-Messungen ergaben, dass die Dispersion des Platins in der Reihenfolge Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abnimmt, der Katalysator mit mittelgroßer Pt-Dispersion aber die größte Aktivität zur Oxidation von NO hat, obwohl die cerhaltigen Katalysatoren in der Regel nur eine geringe Oxidationskraft aufweisen. <sup>[98]</sup>

Die Ursache dafür ist die Größe der Pt-Partikel in den verschiedenen Proben. Auf Cerdioxid liegt Platin sehr hoch dispergiert vor, diese kleinen Pt-Partikel binden Sauerstoff stärker als größere Partikel und werden zu Pt<sup>2+</sup> oxidiert, welches keine katalytische Aktivität für die Oxidation von NO besitzt. Größere Pt-Partikel sind gegenüber ihrer Oxidation resistenter, und zeigen daher eine größere NO zu NO<sub>2</sub> Konversion. Sind die Partikel allerdings zu groß wie bei Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so ist ihre Oxidationskraft zwar sehr hoch, aber die geringe Dispersion begrenzt die Reaktionsgeschwindigkeit. <sup>[99,100]</sup>

Shi et al. verglichen sowohl die Speicher- als auch die Regenerationsfähigkeiten der drei Cerdioxid enthaltenden NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren Pt/BaO/CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt/BaO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Standardkatalysator Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 200, 300 und 400°C. Sie stellten fest, dass der Katalysator der Zusammensetzung Pt/BaO/CeO<sub>2</sub> bei allen Temperaturen die größte Speicherkapazität aufwies, die kleinste derjenige Katalysator, der kein Bariumoxid enthielt, also Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alle cerhaltigen Katalysatoren erreichten ihre maximale Einspeicherungsmenge bei 300°C, der Vergleichskatalysator Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne CeO<sub>2</sub> hingegen bei 400°C. <sup>[101]</sup>

Diese Beobachtungen lassen sich durch die viel geringere Basizität des Cerdioxids gegenüber dem Bariumoxid erklären, welches eine feste starke Base ist. <sup>[102]</sup> Wegen der stark basischen Eigenschaften des Bariums sind dessen Nitrate thermisch viel stabiler als Cernitrate und zersetzen sich daher erst bei Temperaturen über 400°C. <sup>[103]</sup>

Bei Temperaturen unter 400°C lässt sich die Speicherkapazität dieser Katalysatoren durch die kombinierte Anwendung von Bariumoxid und Cerdioxid deutlich steigern. <sup>[104]</sup>

In Bezug auf die Regeneration der Katalysatoren lässt sich sagen, dass die Cernitrate mit Wasserstoff bei niedrigeren Temperaturen reduziert werden können als die Bariumnitrate, was sich auch aufgrund der unterschiedlichen thermischen Stabilität von diesen, erwarten lässt. Für die praktische Anwendung ist es sehr wichtig, die Zersetzung der Nitrates und die  $\text{NO}_x$ -Reduktion aufeinander abzustimmen. So hat sich für die von Shi et al. untersuchten Proben ergeben, dass es bei  $200^\circ\text{C}$  zu einem beträchtlichen  $\text{NO}_x$ -Schlupf kommt, weil die Geschwindigkeit der  $\text{NO}_x$ -Reduktion bei dieser Temperatur zu gering ist, um die gesamte Menge an freigesetzten Stickstoffoxiden zu reduzieren. Bei  $400^\circ\text{C}$  hingegen ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrates viel größer als die  $\text{NO}_x$ -Reduktion, was ebenfalls zu einem bedeutenden  $\text{NO}_x$ -Schlupf führt. Die optimale Temperatur, bei der am wenigsten Stickstoffoxide im Abgasstrom beobachtet wurden, da Nitratzersetzung und  $\text{NO}_x$ -Reduktion in etwa die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit haben beträgt  $300^\circ\text{C}$ . [101]

Die Verwendung von Cerdioxid in  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren erwies sich generell als vorteilhaft. [105] Dafür gibt es verschiedene Gründe:

- (1) Cerdioxid kann selbst Stickstoffoxide einspeichern und erhöht somit in Kombination mit der Hauptspeicherkomponente ( $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$ ) die Anzahl der zur Verfügung stehenden Speicherplätze. [84,98,101,105]
- (2) Im Gegensatz zu der  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Komponente, in der Platin und Bariumoxid mit zunehmender Katalysatorlaufzeit durch Migration und Sinterung der Pt-Partikel segregiert und damit inaktiv werden, passiert dies nicht in gleichem Maße bei der  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  Komponente, d.h. Platin und Cerdioxid bleiben in engem Kontakt, was sowohl für die Einspeicherung, als auch für die Regeneration des Katalysators wichtig ist. [43,83,105]
- (3) Die Fähigkeit des Cerdioxids nicht nur Stickstoffoxide als Nitrat, sondern auch Schwefeloxide als Sulfat einspeichern zu können, resultiert in einer geringeren Sulfatakkumulation auf der bariumhaltigen Hauptspeicherkomponente und damit zu einer höheren Schwefelresistenz des Katalysators. Außerdem kann Cerdioxid während der fetten Betriebsphase vollständig entschwefelt werden, was für Bariumverbindungen nicht möglich ist. [82,105]

Um die Eigenschaften der  $\text{CeO}_2$  enthaltenden  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren noch weiter zu verbessern, ist es nötig, möglichst viele detaillierte Kenntnisse über den Mechanismus der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung in  $\text{CeO}_2$  zu erhalten. Folglich wurden die Reaktionen von Stickstoffoxiden mit Cerdioxid schon von einigen Forschergruppen untersucht.

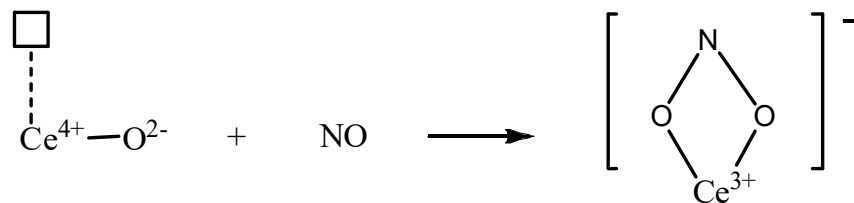
## 2.4.4 Verlauf der Reaktionen von Stickstoffoxiden mit Cerdioxid

Bereits im Jahre 1995 hatte die Gruppe um Martinez-Arias einen Mechanismus zur Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid vorgeschlagen.<sup>[106]</sup>

Sie schlossen aus EPR-Messungen, dass Stickstoffmonoxid zuerst molekular an die Oberfläche des Cerdioxids adsorbiert und dort mit einem Oberflächenoxid-Ion zu einer diamagnetischen Spezies reagiert. IR Daten lassen den Schluss zu, dass es sich dabei um Nitrit handelt.

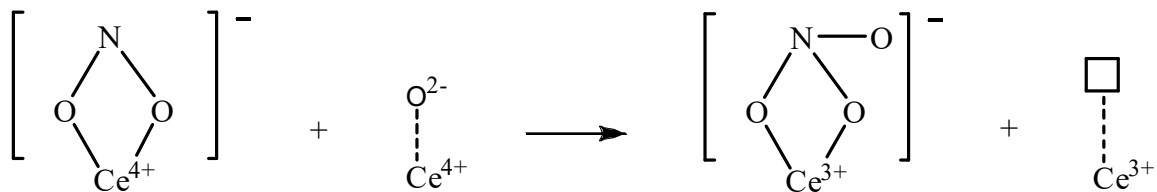


Berücksichtigt man noch die Anwesenheit der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche, kann die Adsorption von NO an  $\text{CeO}_2$  folgendermaßen dargestellt werden:



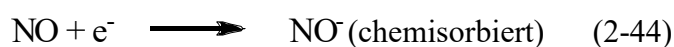
**Abb. 17:** Adsorption von NO an  $\text{CeO}_2$  unter Bildung von Nitrit.<sup>[106]</sup>

Bei höheren Temperaturen kann das Nitrit in einer Folgereaktion durch ein Oberflächenoxid-Ion eines anderen Ce(IV)-Zentrums zu Nitrat oxidiert werden gemäß:



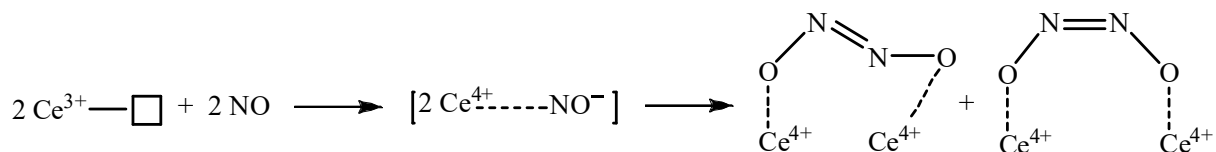
**Abb. 18:** Oxidation von Nitrit zu Nitrat durch ein Oberflächenoxid-Ion eines anderen Ce(IV)-Zentrums.

Die Bildung von Nitrit ist die Folge eines Elektronentransfers von Stickstoffmonoxid, welches dabei sein ungepaartes Elektron abgibt, zu Cerdioxid. Andererseits ist es aber auch möglich, dass der Elektronentransfer in umgekehrter Richtung verläuft und das Cerdioxid Elektronen an molekular adsorbiertes Stickstoffmonoxid überträgt. In diesem Fall entsteht eine chemisorbierte Nitrosylspezies.<sup>[106,107]</sup>



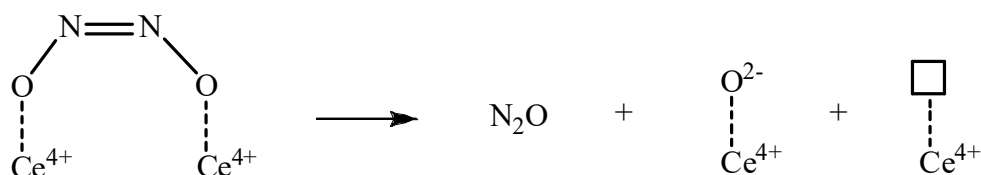
Der weitere Reaktionsverlauf hängt von der Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen im Cerdioxid ab, die in direkter Korrelation mit der Menge an überschüssigen Elektronen (dargestellt als

Ce(III)) in diesem steht. Ist die Menge an überschüssigen Elektronen groß, wird so viel von dem Stickstoffmonoxid als Nitrosyl chemisorbiert, dass dieses zu *cis*- und *trans*-Hyponitriten dimerisiert.



**Abb. 19:** Adsorption von NO unter Bildung von NO<sup>-</sup> mit anschließender Dimerisierung zu *cis*- und *trans*-Hyponitrit. <sup>[106]</sup>

Das *cis*-Hyponitrit ist allerdings nicht stabil und zerfällt unter Freisetzung von Distickstoffmonoxid und defekthaltigem Cerdioxid, das erneut Stickstoffmonoxid adsorbieren kann. Die dabei gebildeten Adsorbate sind allerdings stabiler und zerfallen nicht. <sup>[106]</sup>



**Abb. 20:** Zerfall des *cis*-Hyponitrits.

Die Adsorption von Stickstoffmonoxid an Cerdioxid kann mit einer Disproportionierung des NO in NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mit Beteiligung der Oberflächenoxid-Ionen des CeO<sub>2</sub>) und NO<sup>-</sup> beschrieben werden. Beide Adsorbate können anschließend die oben beschriebenen Folgereaktionen eingehen. <sup>[106]</sup>

Wenn die Adsorption in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt, entstehen ebenfalls Nitrite. Die Menge, die an Nitrat gebildet wird, ist allerdings bedeutend größer als in Abwesenheit von Sauerstoff. Mit Hilfe der *in situ* DRIFT Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass zu Beginn des Adsorptionsprozesses Nitrit entsteht, welches im weiteren Reaktionsverlauf durch Sauerstoff zu Nitrat oxidiert wird. Die Bildung von Nitrat ist demnach eine konsekutive Reaktion. <sup>[84]</sup>

Laut Literatur ist die Adsorption von Stickstoffdioxid an Cerdioxid vor allem durch die Bildung von Nitraten geprägt. So ließ sich beispielsweise bei der Einwirkung von NO<sub>2</sub> auf stöchiometrischem CeO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur mit der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES; engl. X-ray absorption near-edge spectroscopy) nur die Bildung von Nitrat beobachten. <sup>[108]</sup> Hinweise auf eine dissoziative Adsorption des NO<sub>2</sub>-Moleküls wurde mit diesen Methoden nicht gefunden. Die

Beobachtungen können entweder durch eine direkte Wechselwirkung des Stickstoffdioxids mit den Sauerstoffzentren des Oxids erklärt werden,

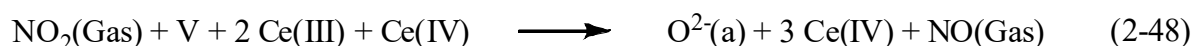


oder durch eine Reaktion des  $\text{NO}_2$ -Moleküls mit koordinativ ungesättigten Cerzentren.



Findet die Adsorption von Stickstoffdioxid nicht an stöchiometrischem, sondern an partiell reduziertem nichtstöchiometrischen Cerdioxid ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) statt, so ist Nitrat zwar weiterhin die dominierende Spezies, aber es konnten auch Adsorbate nachgewiesen werden, die N- bzw. NO- enthalten und mit  $\text{NO}_3$  auf der  $\text{CeO}_{2-x}$ -Oberfläche koexistieren. Dieses Resultat zeigt, dass das  $\text{NO}_2$ -Molekül bei der Adsorption an  $\text{CeO}_{2-x}$  (im Gegensatz zur Adsorption an  $\text{CeO}_2$ ) dissoziiert. Offensichtlich begünstigt die Anwesenheit von Ce(III)-Kationen im partiell reduzierten Cerdioxid den Bruch der N–O-Bindungen und ermöglicht so die Dissoziation von  $\text{NO}_2$ -Molekülen. <sup>[108]</sup>

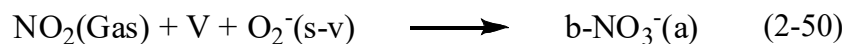
Aufnahmen, die mit einem Rasterkraftmikroskop im Nicht-Kontakt-Modus (NC-AFM; engl. noncontact atomic force microscopy) gemacht wurden, zeigen, dass die Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen in  $\text{CeO}_{2-x}$  durch den Einfluss von  $\text{NO}_2$  geringer wird. Folglich muss mindestens eine der zwei N–O-Bindungen brechen und das freigesetzte Sauerstoffatom in das Cerdioxid-Gitter eingebaut werden. Gleichung (2-48) zeigt einen Vorschlag, wie die Reaktion ablaufen könnte. <sup>[109]</sup>



Demnach dissoziiert ein  $\text{NO}_2$ -Molekül an einer Sauerstoff-Leerstelle (V) in ein gasförmiges NO-Molekül und ein Sauerstoffatom, welches in das  $\text{CeO}_{2-x}$ -Gitter eingebaut wird und so die Sauerstoff-Leerstelle ausheilt. Die Bildung von Nitrat auf der Cerdioxid-Oberfläche zeigt allerdings, dass es noch andere Mechanismen für die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{CeO}_{2-x}$  geben muss. Eine Möglichkeit ist, dass Stickstoffdioxid mit einem Sauerstoffatom reagiert, dass zuvor eine Sauerstoff-Leerstelle im  $\text{CeO}_{2-x}$  ausgeheilt hat. <sup>[109]</sup> In diesem Fall würde ein einzähniges Nitrat entstehen (Gl. 2-49)



Die Analyse der NC-AFM Bilder zeigt aber, dass dies nicht der einzige Mechanismus für die Bildung von Nitrat sein kann und dass es mindestens noch einen weiteren geben muss. Einen Mechanismus, der die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie erklären kann, zeigt die Gleichung (2-50).<sup>[109]</sup>



Nach diesem Mechanismus adsorbiert ein  $\text{NO}_2$ -Molekül mit einem seiner beiden Sauerstoffatome an eine Sauerstoff-Leerstelle, während mit einem benachbarten Sauerstoffatom der  $\text{CeO}_{2-x}$ -Oberfläche ( $\text{O}_2^-(\text{s-v})$ ) zeitgleich eine neue N–O-Bindung gebildet wird. Bei solch einem Reaktionsverlauf würde ein zweizähniges Nitrat ( $\text{b-NO}_3^-(\text{a})$ ) entstehen.<sup>[109]</sup>

DRIFT-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass sich während der ersten zehn Minuten der Reaktion zwischen Cerdioxid und Stickstoffdioxid einzähniges Nitrit und Nitrokomponenten bilden, ähnlich wie bei der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Cerdioxid. Nach einer Reaktionsdauer von zwanzig Minuten sind dann zwar keine Nitrit- bzw. Nitrospezies mehr detektierbar, dafür aber einzähnige, zweizähnige und verbrückte Nitrate.<sup>[110]</sup>

Dieses Ergebnis bedeutet, dass die Nitrate in einer konsekutiven Reaktion entstehen, so wie dies auch bei der Adsorption von Stickstoffmonoxid an Cerdioxid in Gegenwart von Sauerstoff der Fall ist.<sup>[84]</sup>

Für diese Beobachtungen gibt es zwei mögliche Erklärungen:

Die erste ist die, dass sich zu Beginn der Adsorption von Stickstoffdioxid an Cerdioxid Nitrite bilden, die im weiteren Reaktionsverlauf mit an der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche adsorbierten Sauerstoffatomen, welche von einer dissoziativen Adsorption des  $\text{NO}_2$  an  $\text{CeO}_2$  bzw.  $\text{CeO}_{2-x}$  stammen, zu Nitraten oxidiert werden (vgl. Abb.18).<sup>[108,109,110]</sup>

Die zweite mögliche Erklärung ist, dass die Anzahl an Ceratomen, die koordinativ ungesättigt ist, also Sauerstoff-Leerstellen aufweist, mit zunehmender Reaktionsdauer drastisch abnimmt und Stickstoffdioxid mit stöchiometrischem Cerdioxid ausschließlich unter Bildung von Nitrat reagiert.<sup>[108,110]</sup>

Theoretische Berechnungen kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass Stickstoffdioxid zu Beginn der Reaktion – wo die Menge an Sauerstoff-Leerstellen und damit auch an  $\text{Ce(III)}$ -Ionen am größten ist – als Nitrit adsorbiert wird.<sup>[111]</sup> Die Erklärung dafür ist, dass die  $\text{Ce(III)}$ -Ionen mittels Elektronentransfer zu dem adsorbierten Stickstoffdioxid zu  $\text{Ce(IV)}$  oxidiert werden, während das  $\text{NO}_2$  zu einem  $\text{NO}_2^-$ -Intermediat reduziert wird.



Die Bezeichnung  $[\text{NO}_2]^-[\text{CeO}_{2-x}]^+$  beschreibt hier die Struktur des Oberflächenadsorbats. Weiterhin zeigen die Rechnungen, dass eine der beiden N–O-Bindungen um etwa 10% länger ist als die andere, was ein notwendiger Schritt für die komplette Oxidation der Cerdioxid-Oberfläche und für die Bildung von gasförmigem Stickstoffmonoxid ist. <sup>[111]</sup>



Addiert man die beiden Gleichungen (2-51) und (2-52), so erhält man die Gleichung (2-53) für den Beginn der Reaktion von nichtstöchiometrischem Cerdioxid mit Stickstoffdioxid:





## 2.5 *in situ* Analyse unter Reaktionsbedingungen

Für die Entwicklung von Katalysatoren mit hoher Aktivität und Selektivität ist es erforderlich so viele Informationen wie möglich über die einzelnen Schritte der katalytischen Reaktion in Erfahrung zu bringen. Die konventionelle Spektroskopie konzentriert sich dabei nur auf die Charakterisierung von frisch hergestellten, kalzinierten, reduzierten oder deaktivierten Katalysatormaterialien. Durch solche spektroskopischen Messungen können zwar schon interessante Erkenntnisse gewonnen werden, aber die erhaltenen Informationen erlauben keinerlei Einsicht in die Funktionsweise des Katalysators während die Reaktion abläuft. Genauer gesagt, nur die Kenntnis des Vorreaktions- und/oder Nachreaktionszustands des Katalysators liefert keine Informationen wie sich der Katalysator in der Reaktionsmischung verhält und welche Spezies in dem katalytischen Prozess die aktiven sind. <sup>[112]</sup>

Die einzige Lösung für dieses Problem besteht darin die spektroskopischen Techniken so anzupassen, dass es mit ihnen möglich ist die Katalysatoren „in Aktion“ zu untersuchen, also die ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse in einem aktiven Katalysator in Echtzeit und unter Reaktionsbedingungen zu verfolgen. Dies ist das Gebiet der *in situ* Spektroskopie. <sup>[113]</sup>

Neben der IR-Spektroskopie, mit der die Entwicklung der *in situ* Spektroskopie im Jahr 1954 anhand von Versuchen der Gruppe um Eischens ihren Anfang nahm, <sup>[114]</sup> hat sich auch die Ramanspektroskopie als eine sehr wertvolle Methode für die Durchführung von *in situ* Studien erwiesen. <sup>[115]</sup>

Die Ramanspektroskopie bietet, verglichen mit anderen Techniken, einige Vorteile wie eine einfache Konstruktion der *in situ* Zellen, Durchführbarkeit von Messungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (hohe Drücke und Temperaturen bis 1000°C je nach Anregungswellenlänge) und keine Wechselwirkung mit der Gasphase, welche bei weitem ihre Nachteile wie ein Aufheizen der Probe durch die Laserstrahlung, gelegentlich auftretende Fluoreszenz und geringere Empfindlichkeit überwiegen. <sup>[116]</sup>

Um einen kurzen Überblick darüber zu verschaffen was für Informationen über den Ablauf katalysierter Reaktionen mit Hilfe der *in situ* Ramanspektroskopie erhältlich sind sollen hier einige Beispiele aufgeführt werden.

So konnten mit dieser analytischen Methode bei einem MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysator zahlreiche Strukturumwandlungen beobachtet werden, die von der Temperatur und der Atmosphäre abhängig sind. Bei Standardatmosphäre und Raumtemperatur liegt die Molybdänoxid-Spezies an der Oberfläche wegen der Adsorption von Luftfeuchtigkeit als hydratisierte Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>-Cluster vor (Ramanbanden bei 941 und 867 cm<sup>-1</sup>). Durch Hinzufügen zusätzlicher Feuchtigkeit, etwa durch Einleiten von mit Wasserdampf gesättigter Luft in die Probezelle, entsteht

aus den hydratisierten  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -Clustern  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Silico-Molybdänsäure Heteropolyoxoanion, Ramanbanden bei 975 und 955  $\text{cm}^{-1}$ ). Bei erhöhter Temperatur (300°C) zersetzen sich die  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -Cluster infolge von Dehydratisierung zu einer isolierten Oberflächen-Molybdänoxid-Spezies mit einer terminalen  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung und vier verbrückten  $\text{Mo}-\text{Si}-\text{Mo}$ -Bindungen (Ramanbande bei 980  $\text{cm}^{-1}$ ). Wird diese Molybdänoxid-Spezies bei 230°C gasförmigem Methanol ausgesetzt wandelt sie sich in kristallines  $\beta\text{-MoO}_3$  um (Ramanbanden bei 843 und 770  $\text{cm}^{-1}$ ), welches aber thermisch nicht sehr stabil ist und bei Temperaturen über 300°C zu  $\alpha\text{-MoO}_3$  transformiert wird (Ramanbanden bei 991 und 816  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[117,118]</sup>

Verfolgt man die Oxidation von Methanol über  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren mit der Ramanspektroskopie, so lassen sich an der Katalysatoroberfläche sowohl Intermediate von  $\text{V}-\text{OCH}_3$  (Ramanbanden bei 2930 und 2832  $\text{cm}^{-1}$ ) als auch von  $\text{Si}-\text{OCH}_3$  (Ramanbanden bei 2954 und 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) nachweisen. Bei Temperaturerhöhung ist festzustellen, dass sich die  $\text{V}-\text{OCH}_3$ -Intermediate schneller zersetzen als die  $\text{Si}-\text{OCH}_3$ -Intermediate was darauf hinweist, dass die  $\text{V}-\text{OCH}_3$ -Intermediate die katalytisch aktiven Spezies sind während die  $\text{Si}-\text{OCH}_3$ -Intermediate an dem katalytischen Prozess nicht beteiligt sind.<sup>[119]</sup>

Verwendet man für die Methanolveroxydation einen Katalysator, dessen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Washcoat mit 20%  $\text{MoO}_3$  beladen ist und untersucht diesen katalytischen Prozess mit der Ramanspektroskopie, so sieht man in den Spektren, die vor der Reaktion aufgenommen wurden Banden bei 1004, 862, 636 und 520  $\text{cm}^{-1}$ . Diese stammen von der symmetrischen Streckschwingung einer terminalen  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung, der symmetrischen Streckschwingung von  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ , und von der asymmetrischen bzw. symmetrischen Streckschwingung von verbrücktem  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ . Sobald der Katalysator einer methanolhaltigen Atmosphäre ausgesetzt wird nimmt die Intensität der durch die  $\text{Mo}=\text{O}$ -Streckschwingung verursachten Bande bei 1004  $\text{cm}^{-1}$  stark ab und es sind neue Ramanbanden bei 840, 491 und 274  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die von Molybdän in der Oxidationsstufe +4 stammen, womit nachgewiesen ist, dass es während der Reaktion zu einer Reduktion des Molybdäns von +6 zu +4 kommt. Durch Reoxydation des Molybdäns mit Sauerstoff kann das  $\text{Mo}^{4+}$  wieder vollständig zu  $\text{Mo}^{6+}$  oxidiert werden, so dass der Ausgangszustand, wie er vor der Methanolveroxydation vorlag, wieder erreicht wird.<sup>[120]</sup>

Aufgrund der Tatsache, dass die Substanz Cerdioxid im Rahmen dieser Dissertation von einer so herausragenden Bedeutung ist, soll nun abschließend noch ein Beispiel betrachtet werden, wo die beiden Bestandteile des  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ -Katalysators miteinander reagierten.

Die Gruppe um Martinez-Huerta verfolgte die Festkörperreaktion von Vanadiumoxid und Cerdioxid zu  $\text{CeVO}_4$  während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethan mit einer Kombination aus *in situ* Ramanspektroskopie und *in situ* Gaschromatographie und konnte so die Ursache für die Deaktivierung des Katalysators bei Reaktionstemperaturen über 500°C heraus-

finden. Die Ramanspektren und die Gaschromatogramme zeigen die Entstehung von  $\text{CeVO}_4$  auf der Oberfläche des Katalysators ab einer Temperatur von  $460^\circ\text{C}$ , aber noch keine Deaktivierung von diesem. Sobald die Temperatur  $500^\circ\text{C}$  übersteigt werden die Ramanbanden des  $\text{CeVO}_4$  schärfer. Dieser Umstand weist darauf hin, dass die Deaktivierung des Katalysators von einer Verringerung der Anzahl an aktiven Zentren herrührt und nicht durch eine Veränderung der Struktur der katalytisch aktiven Phase hervorgerufen wird. Diese Ergebnisse führen auch zu der Schlussfolgerung, dass die V-O-Ce Bindungen sowohl im neuen als auch im gealterten Katalysator in direktem Bezug zu den aktiven Zentren stehen. <sup>[121]</sup>

So wie sich die Ramanspektroskopie in der Katalyseforschung für die Charakterisierung von Katalysatoroberflächen bewährt hat, so hat sich in der Umweltanalytik die FTIR-Spektroskopie für die qualitative und quantitative Bestimmung von Luftschadstoffen bewährt. Die FTIR-Spektroskopie bietet gegenüber anderen physikalisch-chemischen Analysemethoden einige Vorteile wie z.B. die gleichzeitige Messung von anorganischen und organischen Verbindungen in Echtzeit, die Möglichkeit zur Analyse von Mikroorganismen und biotechnologischen Prozessen und die Anwendbarkeit auf feste, flüssige und gasförmige Proben. Außerdem ist diese spektroskopische Technik für die zu untersuchende Substanz zerstörungsfrei und verfügt über eine hohe Empfindlichkeit in einem breiten Konzentrationsbereich von wenigen ppm bis hin zu einem hohen prozentualen Anteil in der Stoffmischung. <sup>[122]</sup>

Als Beispiel für eine praktische Anwendung dieser analytischen Methode sei hier die Untersuchung von Rauchgas erwähnt, welches durch die Verbrennung von Biomasse entstand, angeführt. Mit der FTIR-Spektroskopie wurden in dem Rauchgas insgesamt 19 gasförmige Substanzen nachgewiesen, diese waren:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Furan,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$ . Die Hauptbestandteile der Emissionen, die aus der Verbrennung der Biomasse resultierten, waren Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ). Bei den anderen Bestandteilen, die in größeren Mengen im Rauchgas enthalten waren, handelte es sich um Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ), Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ), Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Die anderen Verbindungen waren nur in Spuren detektierbar. <sup>[123]</sup> Was die Oxide des Stickstoffs betrifft, so muss noch ergänzt werden, dass mit der FTIR-Spektroskopie nicht nur  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , sondern auch Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) quantitativ bestimmbar ist. <sup>[124]</sup>

## 2.6 Motivation

Die Aktivität von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren, die als Hauptspeicherkomponenten Bariumverbindungen enthalten, kann im Temperaturbereich von 150 bis 350°C durch den Zusatz von Cerdioxid enorm gesteigert werden. <sup>[101,105]</sup>

Die Entwicklung solcher hocheffizienten, CeO<sub>2</sub>-haltigen Katalysatoren erfordert weitreichende Kenntnisse der Reaktionsverläufe von Stickstoffoxiden mit Cerdioxid. Für deren Untersuchung stehen der Forschung verschiedene, sehr wirkungsvolle physikalisch-chemische Analysemethoden zur Verfügung wie z.B. XRD, XPS, LEED, STM, IRAS, <sup>[49]</sup> EPR, <sup>[106]</sup> UPS, XANES, <sup>[108]</sup> TEM <sup>[83]</sup> u.a.

Besonders interessant sind Experimente mit denen die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung während ihres Ablaufs verfolgt werden kann. Mit der DRIFT Spektroskopie wurden solche Versuche bereits durchgeführt. <sup>[84,98,105,110]</sup>

Dennoch sind die Eigenschaften von Cerdioxid unter Reaktionsbedingungen bislang wenig untersucht. Eine Methode, welche die Messung von Defekten und Adsorbaten auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche während der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung ermöglicht, ist die Ramanspektroskopie, die zudem eine wertvolle Ergänzung zu den IR-spektroskopischen Messungen bietet.

Die Kombination von FTIR- und Ramanspektroskopie liefert synergistische Informationen, die sogar Antworten auf komplexe Probleme geben ohne die Probe während der Messungen zu zerstören. Aus diesen Gründen verfügt die Kombination dieser beiden spektroskopischen Analysemethoden über ein breites Anwendungsfeld z.B. in der Forensik und beim Grenzschutz um gefälschte pharmazeutische Produkte oder Sprengstoffe aufzuspüren oder in der Katalysatorforschung, um die ablaufenden katalytischen Prozesse zu verstehen und mit diesem Wissen die Katalysatoren auszulegen. Dabei macht man sich vor allem zu Nutze, dass IR- und Ramanspektroskopie wegen ihrer unterschiedlichen Auswahlregeln zueinander komplementäre Informationen liefern. So ist die IR-Spektroskopie empfindlicher was organische Substanzen angeht, die Ramanspektroskopie ist besser dafür geeignet die Oberflächen der Katalysatoren zu untersuchen. <sup>[125]</sup>

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffoxiden in Cerdioxid, sowie die Ermittlung der gebildeten Spezies während des Reaktionsverlaufs mit Hilfe der Ramanspektroskopie. Weiterhin sollen mit dieser Methode die im Cerdioxid vorliegenden Defekte identifiziert und ihr Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Einspeicherung analysiert werden. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Dissertation ist die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des resultierenden Abgases mittels der Gasphasen-FTIR-Spektroskopie. Durch die quantitative Kenntnis der Abgaszusammensetzungen können dann die NO<sub>x</sub>-Speicherkapä-

zitäten der verschiedenen Katalysatorproben berechnet werden. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsanordnung aufgebaut, welche nach dem Ramanspektrometer ein FTIR-Spektrometer enthielt, in dem sich eine Gaszelle nach dem Design von White befand (vergl. Abschn. 3.2). Auf Basis der Messergebnisse, die mit dieser Apparatur erhalten wurden, ließen sich schließlich Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf der Einspeicherung von Stickstoffoxiden in Cerdioxid ziehen.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Zur Durchführung der Experimente diente eine computergesteuerte Gasmischanlage, welche es ermöglichte, Gasgemische mit variablen Konzentrationen an Prüfgasen reproduzierbar herzustellen.

Wie in Abb. 21 zu erkennen ist, besteht die Gasmischanlage aus sechs Gasleitungen aus Edelstahl, fünf davon sind Gaszuleitungen, die die Anlage mit den benötigten Gasen versorgen. Die andere Gasleitung ist die Abgasleitung, die die Gase aus der Anlage hinausleitet. Der austretende Gasstrom wird mit einem FTIR-Spektrometer (Firma Bruker) analysiert. Des Weiteren sind an der Apparatur fünf Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC; Firma Bronckhorst) angebracht, die den Gasstrom regeln. Die Gasleitung, die der Anlage Stickstoff zuführt, ist in zwei parallele Leitungen aufgespalten, so dass die Gasleitung, durch die das Prüfgas strömt, mit Stickstoff gespült werden kann. Diese Maßnahme ist erforderlich, falls das Prüfgas korrosive Gase enthält (z.B.  $\text{NO}_2$  oder  $\text{SO}_2$ ).

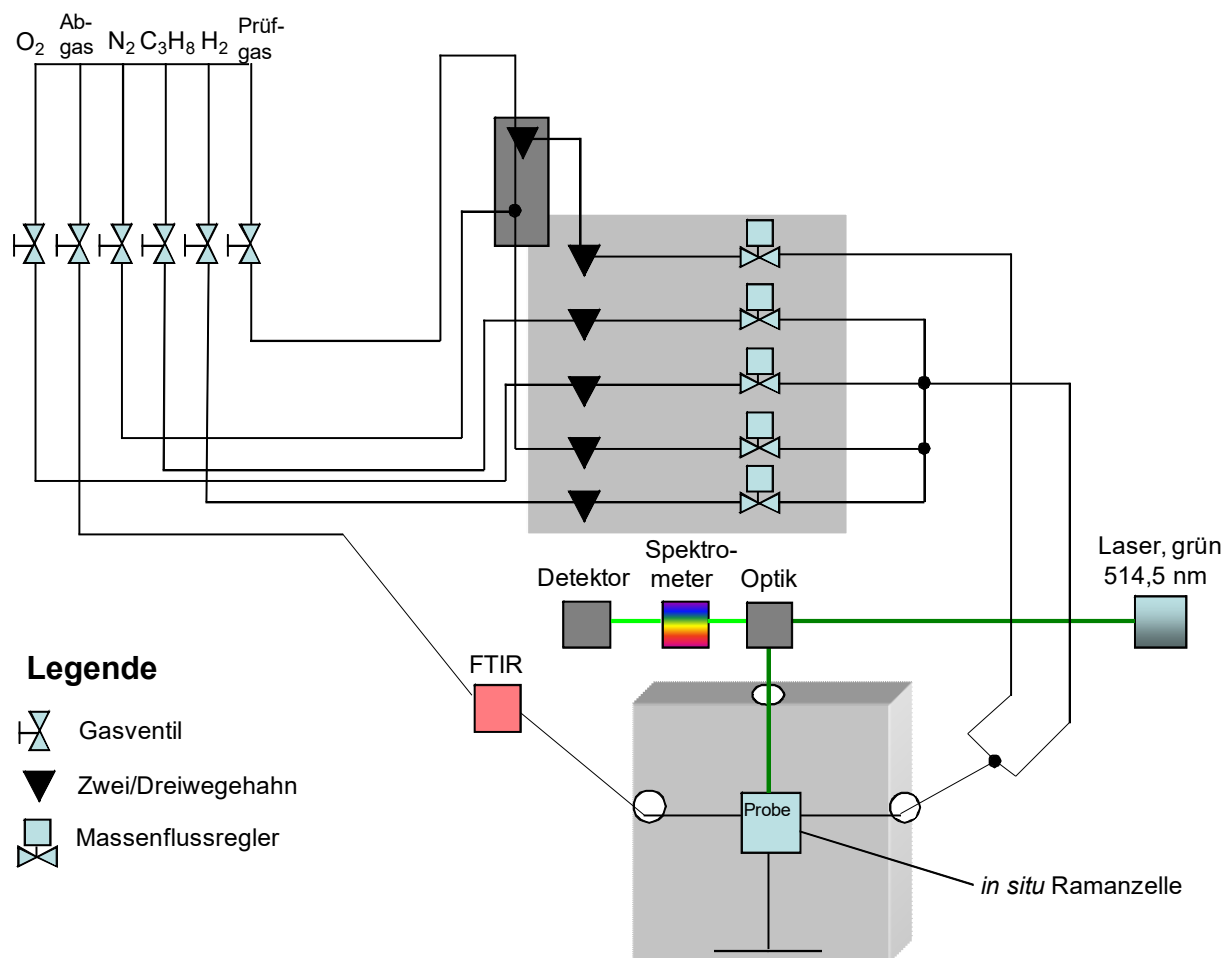
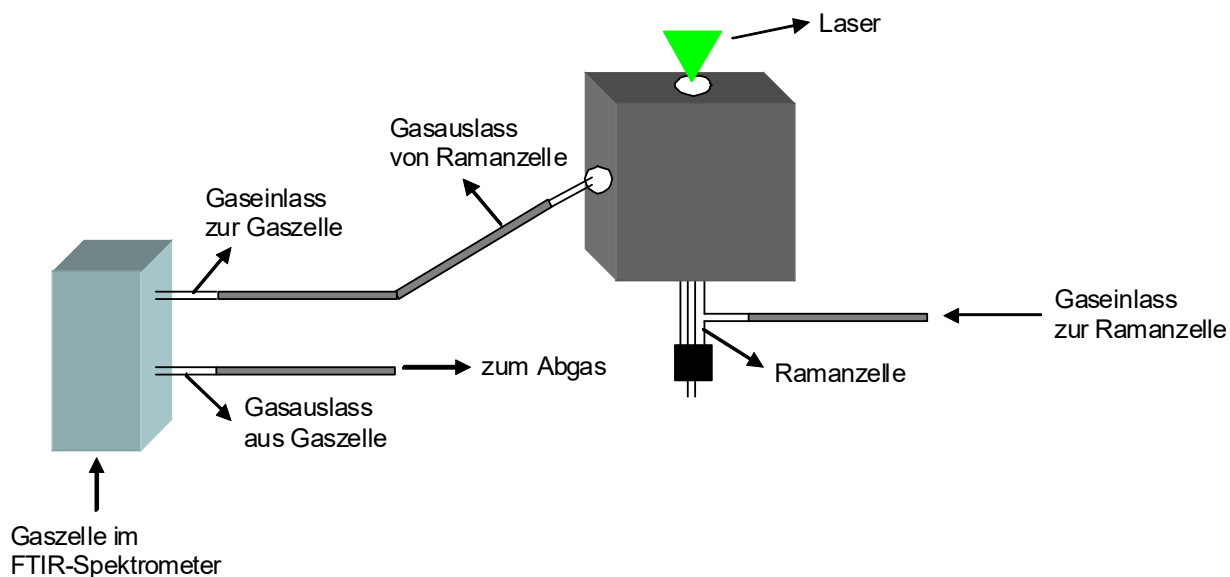


Abb. 21: Gasmischanlage zur Durchführung der Einspeicherungsexperimente.

Der Spektroskopie-Teil der Versuchsanordnung ist in Abb. 22 nochmal detaillierter dargestellt. Er besteht aus einem Ramanspektrometer zur Untersuchung der Veränderungen auf der Katalysatoroberfläche und einem FTIR-Spektrometer zur Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte.



**Abb. 22:** Der Spektroskopie-Teil der Versuchsanordnung.

Das Probegas wird in eine Ramanzelle geleitet, die sich in einem Heizblock befindet, durchströmt dort die Probe und gelangt anschließend in die Gaszelle im FTIR-Spektrometer. Danach verlässt der Gasstrom die Apparatur durch die Abgasleitung.

Für eine genauere Beschreibung der einzelnen Bauteile der Apparatur sei auf die entsprechenden Abschnitte im Verlauf dieses Kapitels verwiesen.

## 3.2 *In situ* Raman- und FTIR-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *in situ* Ramanspektroskopie mit der *in situ* Gasphasen-FTIR-Spektroskopie kombiniert. Die Ramanspektren wurden mit einem Transmissionsspektrometer (Kaiser Optical, HL5R) aufgenommen. Der Aufbau der Raman-Apparatur ist in Abb. 23 schematisch dargestellt. Für die Anregung des Raman-Prozesses dient als Lichtquelle ein Argon-Ionen-Laser (Melles Griot), der grünes Licht mit einer Wellenlänge von 514,5 nm emittiert. Dieses Licht gelangt über ein Glasfaser-Kabel in den Sondenkopf (MKII-Filterung) (Abb. 24). Am Eingang des Sondenkopfes wird der Lichtstrahl aufgeweitet. Ein kleiner Teil des Lichts wird vom Gitter transmittiert und dient als Indikator. Die Kombination aus Gitter und räumlichem Filter hat den Zweck, das im Glasfaser-Kabel erzeugte Untergrundsignal zu entfernen. Mit Hilfe einer Eintauchsonde oder einem Objektiv wird das Laserlicht dann auf die Probe fokussiert. Das von der Probe im Winkel von  $180^\circ$  zurückgestreute Ramanlicht wird gesammelt und durchläuft erneut den Sondenkopf, in dem der größte Teil der Rayleigh-Strahlung mit einem Notch-Filter herausgefiltert wird. Das übrig gebliebene Licht wird durch ein Glasfaser-Kabel in den Spalt des Spektrographen geleitet. Dort wird die restliche Rayleigh-Strahlung mit einem weiteren Notch-Filter herausgefiltert. Das verbliebene Licht wird auf den Spalt fokussiert und durch den ersten Kollimator geleitet. Beim Durchgang durch das Transmissionsgitter wird dieses spektral aufgespalten und durch den zweiten Kollimator geführt. Zur Detektion wird das Licht auf eine CCD-Kamera (Andor) mit  $256 \times 1024$  Pixel fokussiert, die elektrisch auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt wurde, um eine höhere spektrale Auflösung zu erreichen.

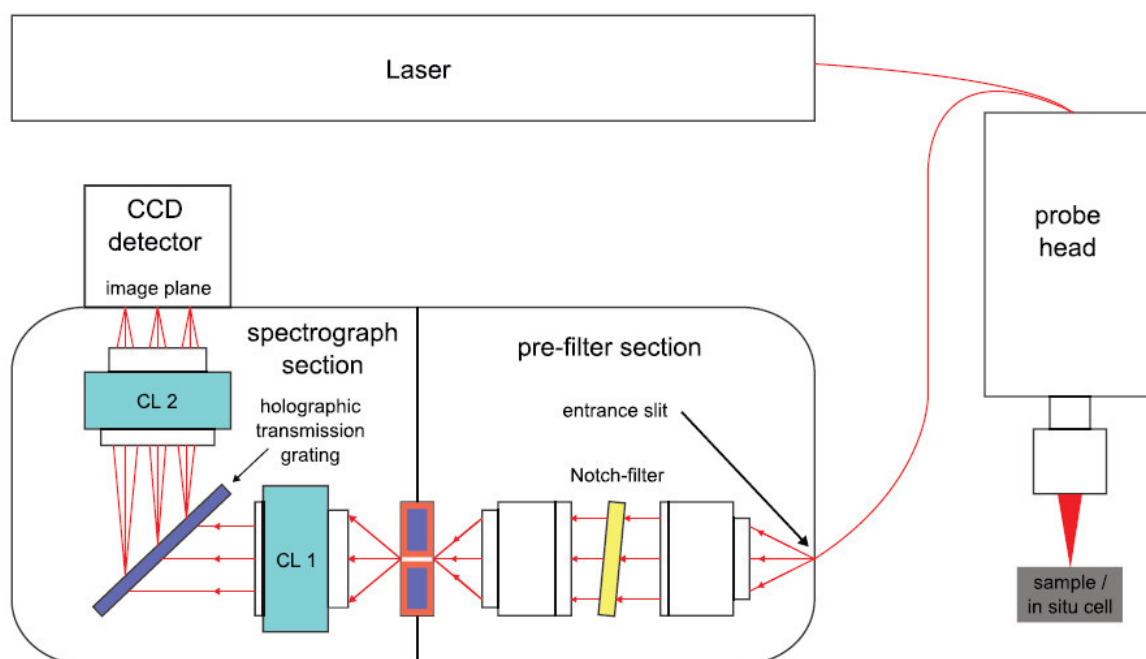
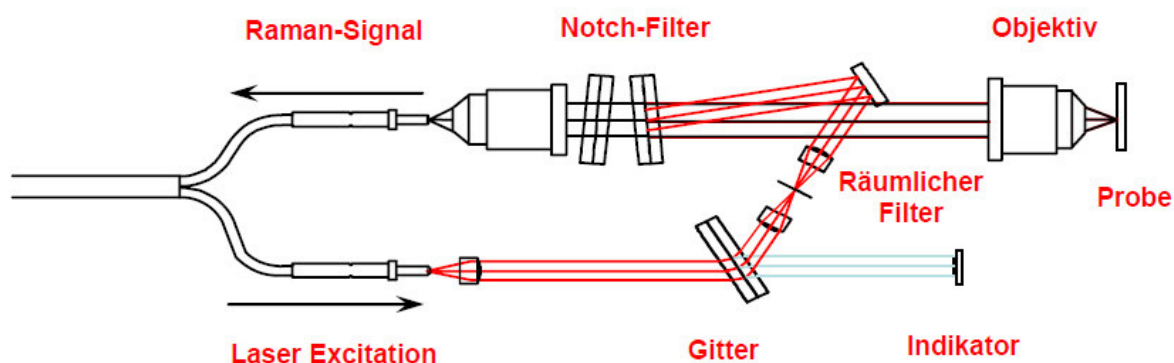


Abb. 23: Schematischer Aufbau des Ramanspektrometers. <sup>[126]</sup>





**Abb. 24:** Schematische Darstellung des Sondenkopfes.

Das Ramanspektrometer wurde mit einer Argondampflampe (L.O.T-Oriel GmbH & Co. KG) kalibriert. Dazu wurde das Ramanspektrum der Argondampflampe aufgenommen und die erhaltenen Emissionslinien mit bekannten Emissionslinien aus der Literatur verglichen und diesen zugeordnet. Die Auflösung des Spektrometers betrug  $5\text{ cm}^{-1}$ ; die Wellenlängenstabilität war besser als  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Für die Kalibration der Laserwellenlänge ( $\lambda = 514,5\text{ nm}$ ) wurde das Ramanspektrum von Cyclohexan aufgenommen. Anschließend wurde abgeglichen, ob die für Cyclohexan charakteristische Bande bei  $801,8\text{ cm}^{-1}$  im erhaltenen Spektrum bei der entsprechenden Wellenzahl liegt (s. Anhang).

Um Störsignale durch Lichteinfall aus der Umgebung zu vermeiden wurden die Ramanpektren mit den Funktionen dark subtract und cosmic ray filter aufgenommen.

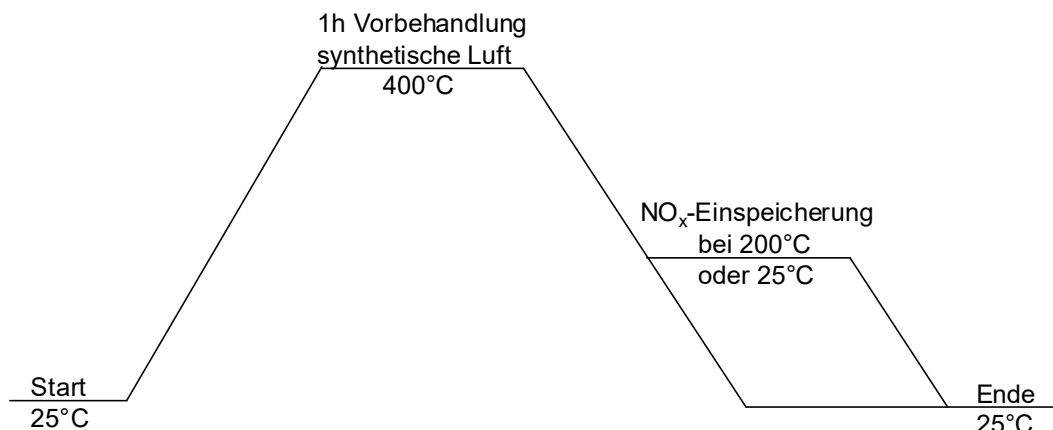
Die Laserleistung wurde mit einem Powermeter (Ophir) auf  $6\text{ mW}$  eingestellt und am Ort der Probe gemessen.

Das Objektiv (Olympus, SLMPLAN, DI-FN 26.5), das zur Fokussierung des Laserlichts diente, hatte eine Numerische Apertur von  $0,25$ , einen Arbeitsabstand von  $25\text{ mm}$  und ermöglichte eine Vergrößerung um den Faktor  $20$ . Der Durchmesser des fokussierten Laserstrahls betrug etwa  $1,0\text{ }\mu\text{m}$ .

Die Zeit, die für eine Messung benötigt wurde, wird in Sekunden angegeben und in der Form  $t = \text{Exposure} \cdot \text{Accumulations}$  dargestellt.

Jede Probe wurde vor dem jeweiligen Einspeicherungsexperiment eine Stunde lang mit synthetischer Luft (Fluss:  $25\text{ mL/min}$ ) bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  vorbehandelt. Die Vorbehandlung ermöglichte die Vergleichbarkeit von Experimenten, denn Cerdioxid ist eine nichtstöchiometrische Verbindung, die nicht nur  $\text{Ce(IV)}$  und  $\text{O}^{2-}$  im Verhältnis  $1:2$  enthält, sondern auch  $\text{Ce(III)}$  und Sauerstoff-Leerstellen, deren Anzahl von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre abhängt. Nach der Vorbehandlung wurde die Zelle in einem Stickstoffstrom (Fluss:  $25\text{ mL/min}$ ) abgekühlt und mit der Einspeicherung begonnen. Die Ex-

perimente wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei 200°C durchgeführt. Den Ablauf eines typischen Einspeicherungsexperiments zeigt Schema 1.



**Schema 1:** Der Ablauf eines typischen Einspeicherungsexperiments mit Stickstoffoxiden.

Es wurde sowohl die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid als auch von Stickstoffdioxid in die entsprechenden Proben untersucht. Dafür wurden folgende Gasmischungen verwendet.

Für die Reaktion mit Stickstoffmonoxid: 500 ppm NO/20% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

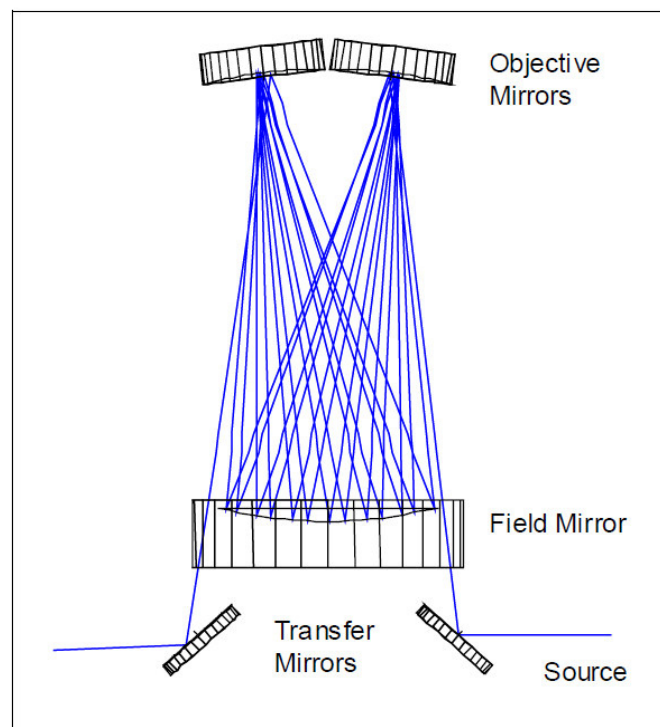
Für die Reaktion mit Stickstoffdioxid: 500 ppm NO<sub>2</sub>/20% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

Diese wurden durch Mischen von 1000 ppm NO in N<sub>2</sub> (Westfalen AG, NO 1.8, N<sub>2</sub> 4.8) bzw. 1000 ppm NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (Westfalen AG, NO<sub>2</sub> 1.8, N<sub>2</sub> 4.8), N<sub>2</sub> (Westfalen AG, 5.0) und O<sub>2</sub> (Westfalen AG, 5.0) hergestellt.

Das Reaktionsgas durchströmte die Probe in der Ramanzelle mit einem Fluss von 150 mL/min bei Atmosphärendruck. Die Veränderungen, die sich dadurch an dieser ereigneten, wurden mit der Ramanspektroskopie verfolgt. Leider konnte es nicht verhindert werden, dass sich der Fokus während einer Messreihe leicht veränderte. Da dies Auswirkungen auf die Intensitäten der einzelnen Spektren hatte und diese daher nicht mehr miteinander vergleichbar waren, wurden alle Spektren einer Messreihe auf die Bande mit der höchsten Intensität normiert. Dadurch wurde es ermöglicht die Intensitäten der anderen Banden in Relation zu dieser Bezugsbande zu betrachten und eventuell stattfindende Veränderungen besser zu identifizieren. Bei den cerdioxidhaltigen Proben ist das die Ce-O-Phononenbande 1. Ordnung mit F<sub>2g</sub>-Symmetrie bei 463 cm<sup>-1</sup>. Durch Laserstrahlung induzierte Veränderungen auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche sind bei der verwendeten Wellenlänge von 514,5 nm und der an der Probe eingestellten Leistung von 6 mW beim stöchiometrischen Cerdioxid nicht zu erwarten. Enthält das CeO<sub>2</sub> aber Sauerstoff-Leerstellen und Ce(III)-Ionen, liegt es also in einem reduzierten Zustand vor, kann die Bildung von Peroxid-Spezies durch Photolyseprozesse, die von dem Laserlicht herrühren, beeinflusst werden. <sup>[127]</sup>

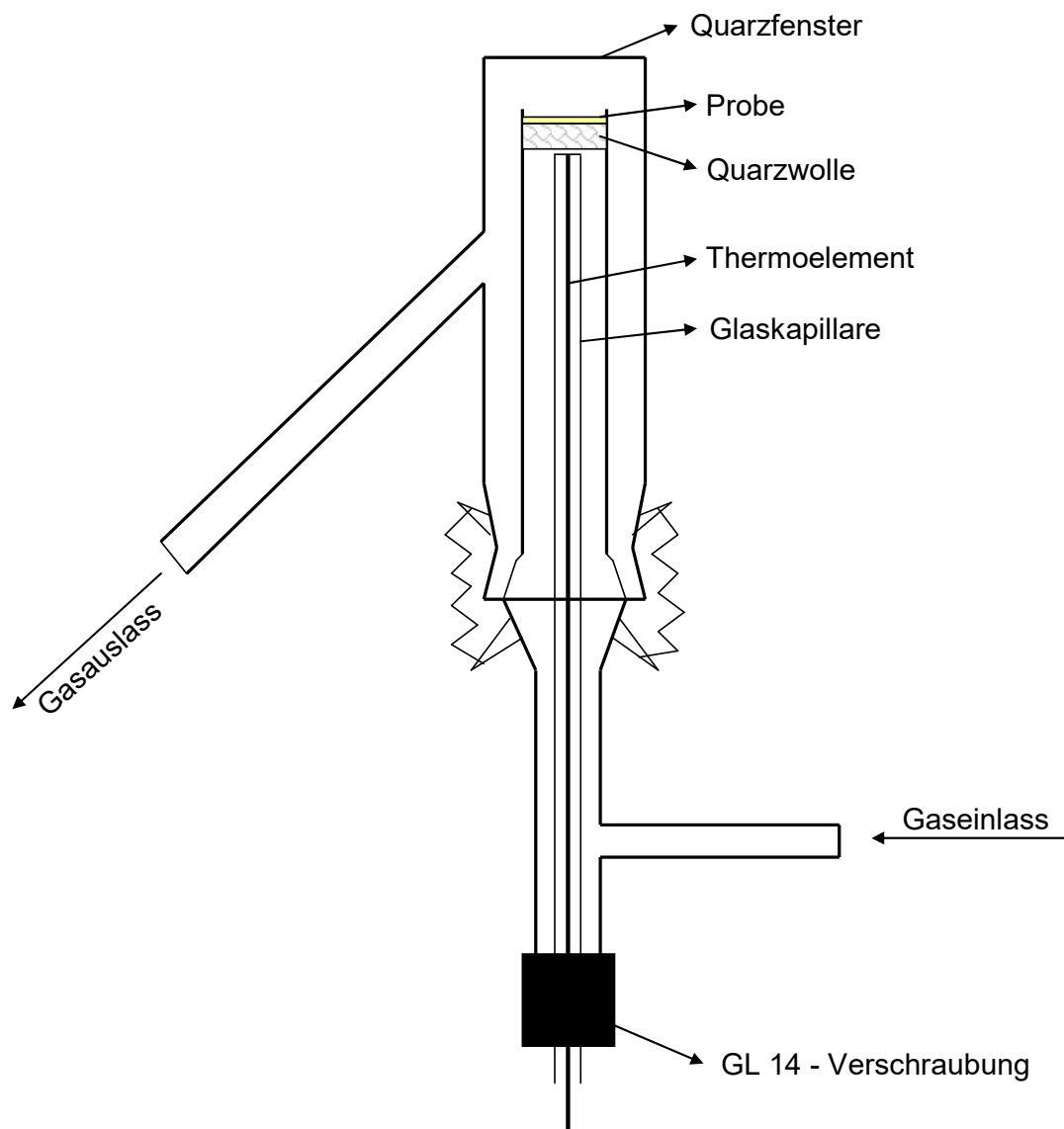
Das aus der Versuchsanordnung ausströmende Abgas wurde mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker Vertex 70, DLaTGS Detektor), das mit einer 25 mL fassenden Niedrigvolumen-Gaszelle (Axiom, LFT) ausgerüstet war, analysiert. Sowohl die Gasleitung, die in die Gaszelle führt, als auch die Gaszelle selbst, die dem Design nach White entspricht und in Abb. 25 dargestellt ist, <sup>[128,129]</sup> wurden auf 125°C erwärmt, um dort die Kondensation von Wasser zu verhindern. Alle 30 Sekunden wurde ein Gasphasen-FTIR-Spektrum mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Anzahl an Scans pro Hintergrundspektrum und Gasphasenspektrum betrug 70. Die Konzentrationen der verschiedenen Komponenten in der Gasphase wurden anhand zuvor erstellter Kalibrationskurven ermittelt (s. Anhang). Es wurden Kalibrationskurven für die folgenden Gase erstellt:

N<sub>2</sub>O (1000 ppm in N<sub>2</sub>, Air Liquide, N<sub>2</sub>O 2.5, N<sub>2</sub> 5.0), NO (1000 ppm in N<sub>2</sub>, Air Liquide, NO 2.5, N<sub>2</sub> 5.0) und NO<sub>2</sub> (1000 ppm in N<sub>2</sub>, Westfalen AG, NO<sub>2</sub> 1.8, N<sub>2</sub> 4.8). Zur Ermittlung der NO<sub>x</sub>-Speicherkapazitäten wurden die Konzentrationen aller Stickstoffoxide bestimmt. Das ist notwendig, da sich während der Reaktion die Konzentrationen der Stickstoffoxide ändern können (z.B. kann NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert bzw. NO<sub>2</sub> zu NO reduziert werden). Dazu wurden die jeweiligen Durchbruchkurven erstellt und die Konzentrationen der Stickstoffoxide über die Zeit aufsummiert bis sich eine NO<sub>x</sub>-Gesamtkonzentration von 495 ppm ergab, was 1% der ursprünglich eingesetzten Konzentration an NO bzw. NO<sub>2</sub> entspricht (s. Abschnitte 4.2 & 4.3).



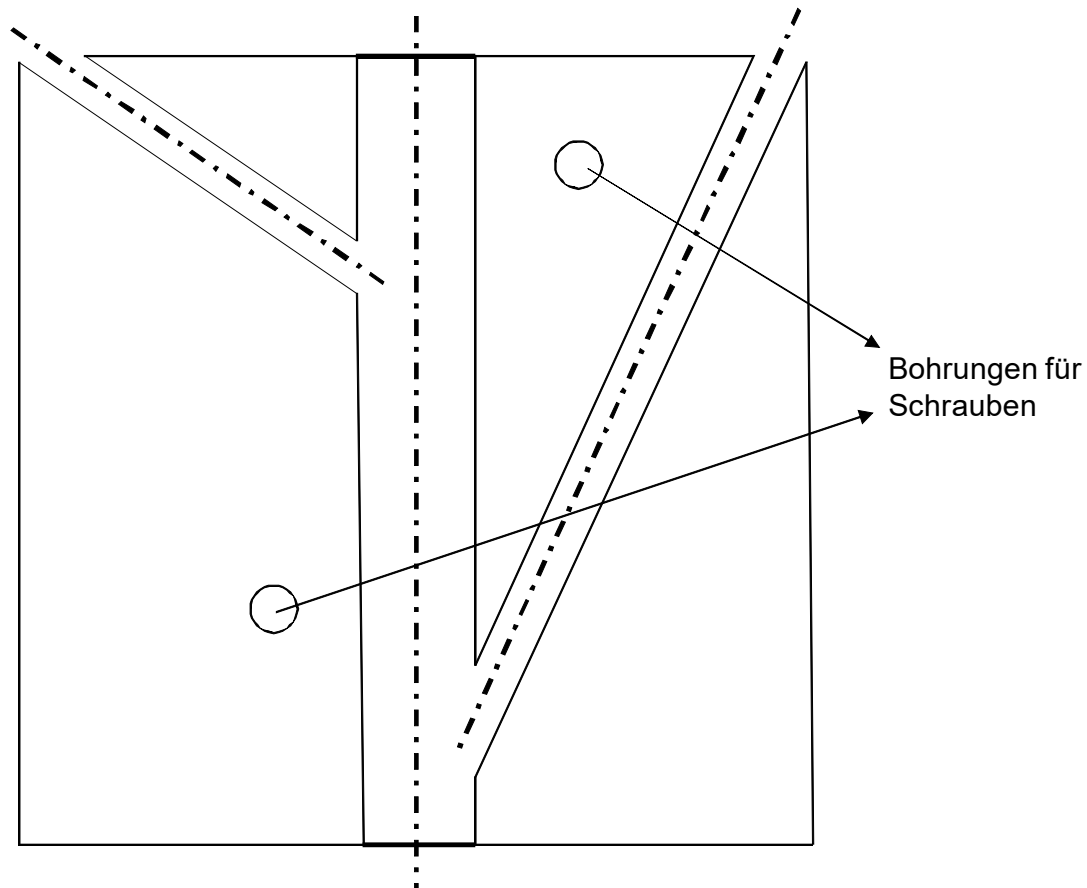
**Abb. 25:** Die Gaszelle nach dem Design von White. <sup>[129]</sup>

Für die Raman-Messungen wurde die in Abb. 26 abgebildete Raman-Zelle aus Quarz verwendet. Das Prüfgas tritt durch den Gaseinlass in die Zelle ein, fließt durch die Probe, die sich auf zusammengepresster Quarzwolle befindet, hindurch und verlässt die Raman-Zelle durch den Gasauslass. Der äußere Durchmesser des Gasein- und Gasauslasses beträgt 6 mm, der des oberen Teils der Raman-Zelle 17 mm. Das Quarzfenster, durch das der Laserstrahl auf die Probe trifft, hat eine Dicke von 2 mm. Der äußere Durchmesser des Glaseinsatzes beträgt 10 mm und wird mit dem oberen Teil der Zelle mit einem NS 14 Normschliff verbunden, die beiden Teile der Zelle werden mit zwei Federn zusammengehalten. Der Boden des Glaseinsatzes wird mit einer GL 14 – Verschraubung verschlossen, die eine Dichtscheibe mit einem Loch enthält. Durch dieses Loch wird eine Glaskapillare mit einem Außendurchmesser von 4 mm gesteckt. Diese ist am oberen Ende versiegelt und enthält das Thermoelement (0,5 mm, Jumo), welches direkt unter der Quarzwolle mit der Probe positioniert wird.



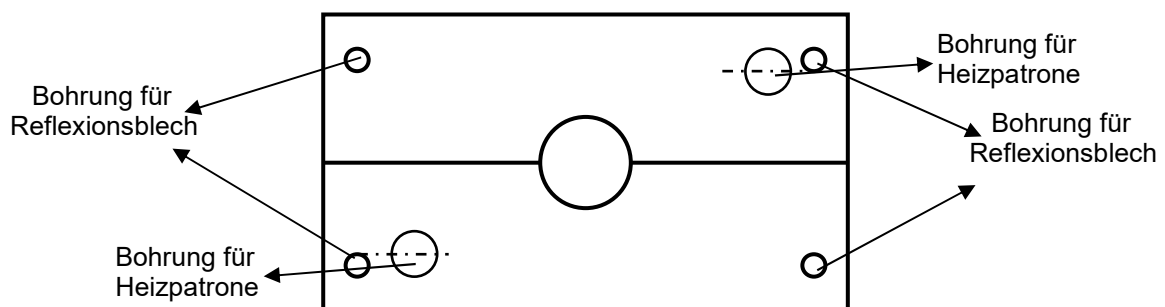
**Abb. 26:** Design der Raman-Zelle für die Messungen.

Die Raman-Zelle selbst befindet sich in einem Metallblock, der speziell für die Zelle ausgefräst wurde. In dem Metallblock befinden sich Heizpatronen (HS-Heizelemente, 350 W), so dass der Block elektrisch erwärmt werden kann. Bei dem Metall handelt es sich, je nach der Temperatur, die erreicht werden soll, entweder um Aluminium (bis 500°C) oder Edelstahl (bis 1000°C). Um das Objektiv des Messgeräts vor der Hitze zu schützen, werden an den Kanten des Blocks zusätzlich zur Kühlung mit Druckluft noch Reflexionsbleche angebracht. Abb. 27 zeigt schematisch den inneren Aufbau eines solchen Blocks:



**Abb. 27:** Der Aufbau des Metallblocks für die Heizung der Raman-Zelle (Innenansicht).

Des Weiteren zeigt Abb. 28 schematisch die Aufsicht auf einen solchen Block.

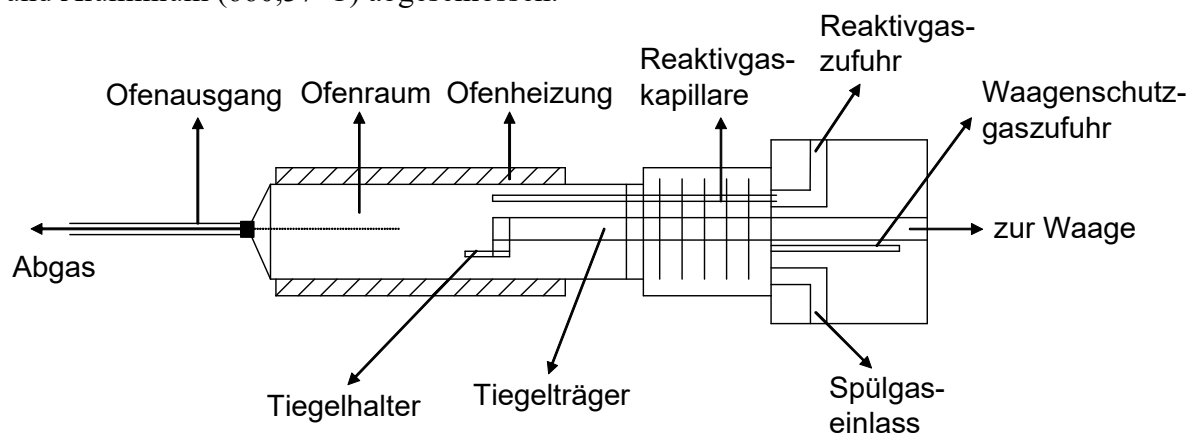


**Abb. 28:** Die Aufsicht auf den Metallblock.

### 3.3 Thermogravimetrie

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Materialien nach der Einspeicherung wurden an diesen thermogravimetrische Messungen vorgenommen. Im Gegensatz zur Raman- und FTIR-Spektroskopie wurde die Thermogravimetrie unter *ex situ* Bedingungen durchgeführt. Aus diesem Grund können die Ergebnisse nicht unmittelbar mit den spektroskopischen in Beziehung gesetzt werden. Sie liefern aber dennoch nützliche Hinweise bezüglich des Desorptionsverhaltens der verschiedenen Adsorbate.

Um verwertbare Thermogramme zu erhalten mussten sowohl die Waage, als auch das TGA Modul des Thermogravimeters (Mettler Toledo, TGA/SDTA 851 e, Abb. 29) kalibriert werden. Die Kalibration der Waage erfolgte nach jedem Einschalten des Geräts intern in der Apparatur. Für die Kalibration des TGA Moduls wurden die Metalle Indium und Aluminium verwendet. Die beiden Metalle wurden in einen 70  $\mu\text{L}$  fassenden Tiegel aus Aluminiumoxid gegeben und in diesem durch einen halbierten Tiegeldeckel räumlich voneinander getrennt, damit sie nicht nach dem Schmelzen zusammenfließen und eine Legierung bilden, die wegen anderer physikalischer Eigenschaften die Kalibration unbrauchbar machen würde. Die Kalibration wurde durch einen Vergleich der vom Thermogravimeter gemessenen Schmelztemperaturen mit denen aus der Literatur bekannten Schmelztemperaturen von Indium ( $156,61^\circ\text{C}$ ) und Aluminium ( $660,37^\circ\text{C}$ ) abgeschlossen. <sup>[86]</sup>

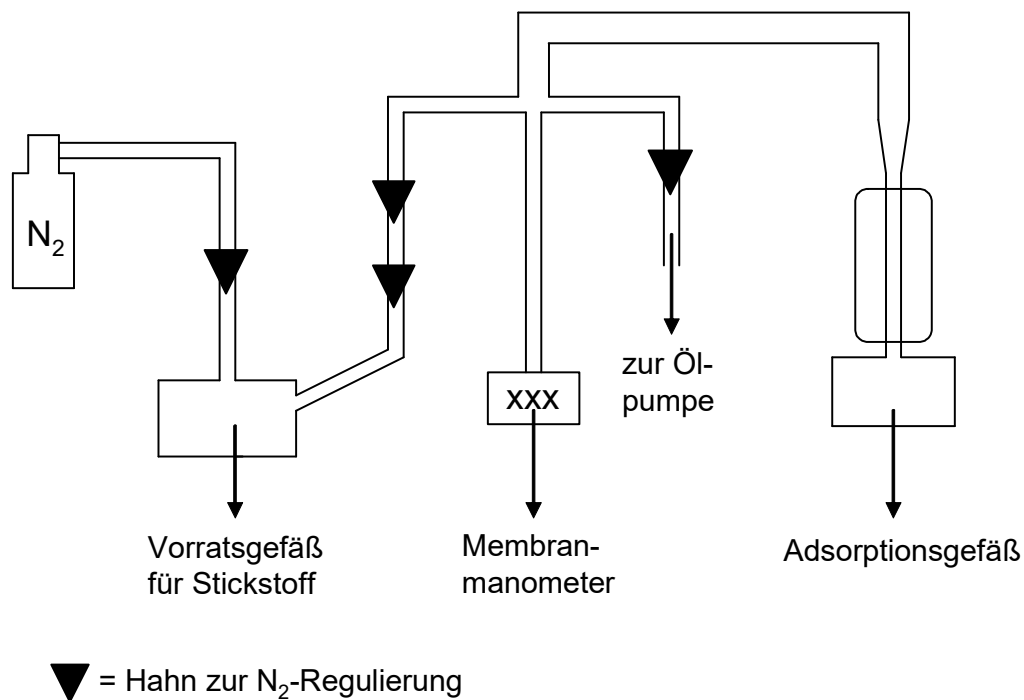


**Abb. 29:** Schematische Darstellung des verwendeten Thermogravimeters.

Nach erfolgreicher Kalibrierung konnten die thermogravimetrischen Messungen durchgeführt werden. Dazu wurden etwa 50  $\mu\text{g}$  der zu vermessenden Proben jeweils in einen Aluminiumoxid-Tiegel gegeben (Volumen 70  $\mu\text{L}$ , s.o.) und auf den Tiegelhalter des Thermogravimeters gestellt. Mit einem Computer wurde ein Temperaturprogramm erstellt und an das TGA Modul übermittelt. Während der Messungen wurde das Gerät mit Stickstoff (Fluss ca. 30 mL/min) gespült, um eventuell entstehende korrosive Gase wie z.B.  $\text{NO}_2$  zu entfernen. Die Heizrate betrug bei jeder Messung  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.4 BET-Messungen

Die Oberflächen der Probesubstanzen wurden durch die Adsorption von Stickstoff an diesen bei einer Temperatur von  $-196\text{ °C}$  (Siedetemperatur von Stickstoff) mit der BET-Methode bestimmt. Dafür wurde ein Oberflächen- und Porenanalysegerät der Firma Quantachrome Instruments verwendet (Modell: Nova 3000e), das nach dem in Abb. 30 dargestellten Prinzip arbeitete.



**Abb. 30:** Arbeitsprinzip des Oberflächen- und Porenanalysegeräts.

Bevor jedoch die Proben gemessen werden konnten, musste die Apparatur geeicht werden. Dazu wurde das Innenvolumen in drei Bereiche aufgeteilt:

$V_1$  = das Volumen im unteren Teil des Adsorptionsgefäßes, d.h. das gekühlte Volumen beim Eintauchen in den flüssigen Stickstoff.

$V_3$  = das Zusatzvolumen, das bei steigendem Druck im Membranmanometer entsteht.

$V_2$  = Restvolumen der Apparatur

$V_1$  wurde durch eine Differenzwägung bestimmt. Das Adsorptionsgefäß wurde erst leer, dann bis zur Oberkante mit Wasser gefüllt gewogen. Bei Annahme, dass  $V_3 \ll V_2$  und  $V_3 \ll V_1$  ist und  $V_3$  somit vernachlässigt werden kann, lässt sich das Restvolumen der Apparatur über das ideale Gasgesetz berechnen:

$$V_1 \cdot \left( p \cdot \frac{T_R}{T} - p_R \right) = V_2 \cdot (p_R - p)$$

Dabei sind:

$p_R$  = Manometeranzeige (in mbar) bei Raumtemperatur  $T_R$  (in K)

$p$  = Manometeranzeige (in mbar) bei Eintauchen von  $V_1$  in flüssigen Stickstoff

$T$  = Temperatur des flüssigen Stickstoffs

Nach der Eichmessung wurde von den zu untersuchenden Proben eine definierte Menge in das Adsorptionsgefäß eingewogen und mindestens eine Stunde lang im Vakuum ausgeheizt. Anschließend wurde in das Adsorptionsgefäß Stickstoff geleitet und die sich einstellenden Drücke bei Raumtemperatur und bei  $-196^\circ\text{C}$  mit den Membranmanometern gemessen. Die adsorbierte Gasmenge  $n$  (in mol/g) lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$n = \frac{1}{m \cdot R} \cdot \left\{ \left( \frac{p_R}{T_R} - \frac{p}{T} \right) \cdot \left( V_1 - \frac{m}{\rho} \right) + (p_R - p) \cdot \frac{V_2}{T_R} \right\}$$

Dabei sind:

$m$  = Masse der Probe

$R$  = ideale Gaskonstante

$p_R$  = Manometeranzeige (in mbar) bei Raumtemperatur  $T_R$  (in K)

$p$  = Manometeranzeige (in mbar) bei Eintauchen von  $V_1$  in flüssigen Stickstoff

$T$  = Temperatur des flüssigen Stickstoffs

$V_1$  und  $V_2$  = Teilvolumina (in mL)

$\rho$  = Dichte der Probe

Die so erhaltenen Werte von  $n$  können in die linearisierte BET-Isotherme eingesetzt werden.

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Dabei sind:

$n$  = im Gleichgewicht adsorbierte Gasmenge

$n_m$  = Monoschichtkapazität

$c$  = Konstante ( $c = e^{\frac{(q_1 - q_2)}{RT}}$  mit  $q_1$  = Adsorptionswärme und  $q_2$  = Kondensationswärme)

$p$  = Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs

$p_0$  = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs

Wird nun  $\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)}$  gegen  $\frac{p}{p_0}$  aufgetragen, so lassen sich aus der Steigung und dem Ord-

natenabschnitt der Geraden die Konstante  $c$  und die Monoschichtkapazität  $n_m$  berechnen. Aus der Monoschichtkapazität kann schließlich bei bekanntem Platzbedarf  $A_n$  eines adsorbierten Moleküls die spezifische Oberfläche  $S$  des Adsorbens berechnet werden (s. Anhang).

$$S = n_m \cdot N_A \cdot A_n$$

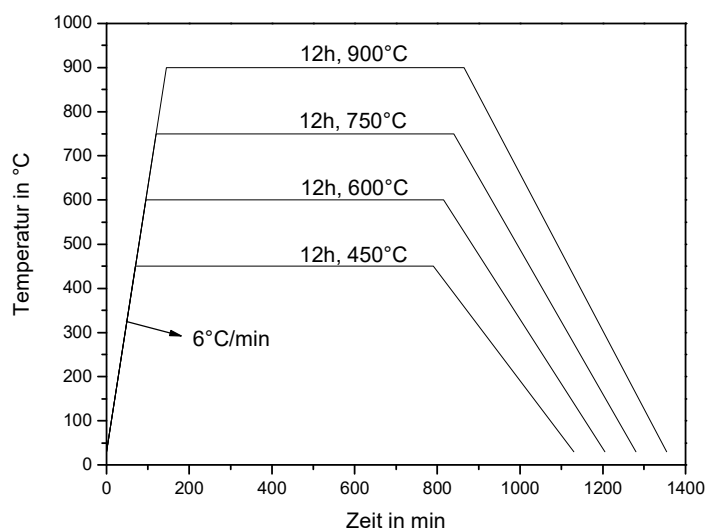
$N_A$  = Avogadrokonstante

$$A_n(\text{N}_2) = 16,2 \text{ \AA}^2 [130]$$



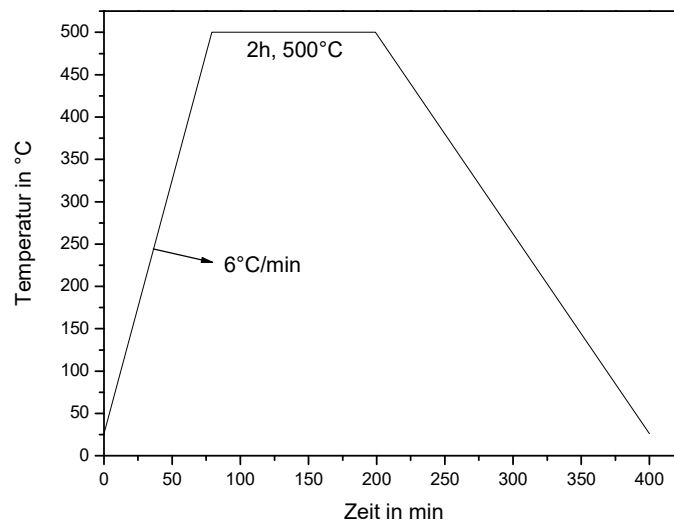
### 3.5 Synthesen der Proben

Die Herstellung des für die Einspeicherungsexperimente benötigten Cerdioxids erfolgte durch thermische Zersetzung von Cer(III)nitrat-Hexahydrat (Alfa Aesar, 99,50%) in einem Muffelofen. Um überprüfen zu können, ob die Kalzinertemperatur einen Einfluss auf das Einspeichungsverhalten des Cerdioxids hat, wurde die thermische Zersetzung des Cer(III)nitrat-Hexahydrats bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt, und zwar bei 450°C, 600°C, 750°C und 900°C. Das Aufheizen des Muffelofens erfolgte mit einer Rampe von 6°C pro Minute auf die gewünschte Temperatur, die dann zwölf Stunden lang gehalten wurde (vergl. Abb. 31). Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Cerdioxid auf eine Partikelgröße < 300 µm gemörsert, gesiebt und erneut unter denselben Bedingungen wie zuvor kalziniert, um einen möglichst hohen Umsatz zu erzielen.



**Abb. 31:** Zeitlicher Temperaturverlauf der Kalzinierung von Cer(III)nitrat-Hexahydrat.

Die Imprägnierung von Platin in Cerdioxid erfolgte mit der "incipient wetness" Methode. Hierzu wurde eine je nach Zielbeladung an Platin benötigte Menge an Tetraamminplatin(II)nitrat (Aldrich, 99,95%) in 0,3 mL Wasser pro Gramm Cerdioxid gelöst und in kleinen Mengen von etwa 0,3 bis 0,4 mL portionsweise auf dieses getropft. Durch abwechselndes Zutropfen und Vermengen der Komponenten im Mörser wurde eine möglichst homogene Aufnahme der Lösung gewährleistet. Das so erhaltene Gemisch wurde für einen Tag zum Antrocknen offen gelagert und danach kalziniert. Die Kalzinierung wurde im Muffelofen zwei Stunden lang bei 500°C durchgeführt. Die Temperaturrampe betrug wie bei der Kalzinierung von Cer(III)nitrat-Hexahydrat 6°C/min (vergl. Abb. 32). Abhängig von der Platinbeladung wurde ein gelblich bis bräunliches Pulver als Produkt erhalten.



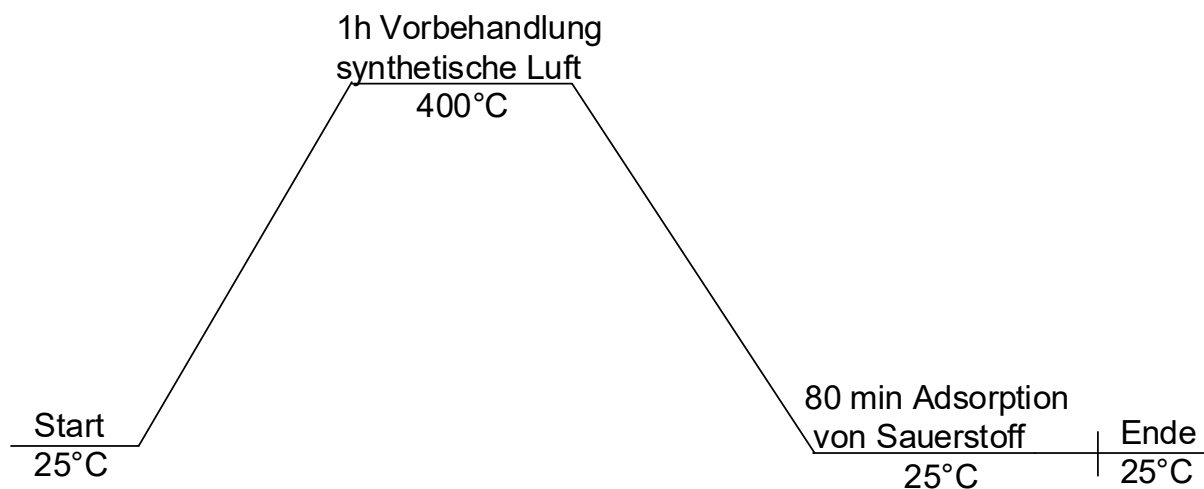
**Abb. 32:** Zeitlicher Temperaturverlauf der Kalzinierung von Tetraamminplatin(II) nitrat auf Cerdioxid.

Um die Auswirkungen thermischer Einflüsse auf die Oberfläche von platinbeladenem Cerdioxid zu untersuchen, wurden die Proben mit der niedrigsten (0,1%) und der höchsten Beladung (1%) in drei Versuchsreihen bei 600°C, 750°C und 900°C erneut thermisch behandelt. Diese Prozedur erfolgte analog zur Kalzinierung des Cer(III)nitrat-Hexahydrats im Muffelofen mit einer Heizrate von 6°C/min für je 12 Stunden.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Die Cerdioxid-Proben

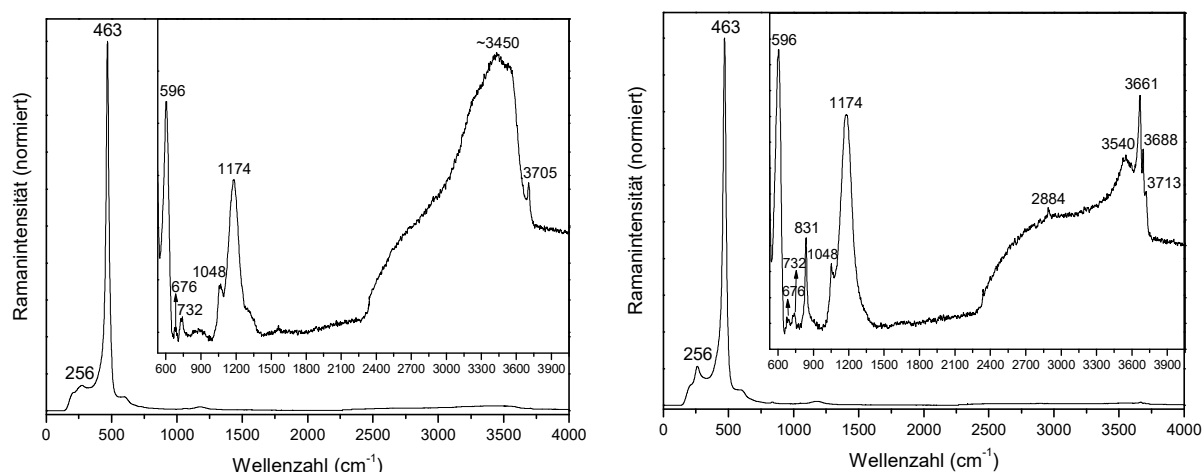
Bevor mit den Einspeicherungsexperimenten von Stickstoffoxiden in Cerdioxid begonnen wurde, wurden die Oberflächen der verschiedenen Proben charakterisiert. Die Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit von  $\text{CeO}_2$  ist sehr wichtig, da dessen Redox-Eigenschaften von dieser abhängen. So hat sich gezeigt, dass die Redox-Eigenschaften von Cerdioxid umso größer sind, je mehr Sauerstoff-Leerstellen sich an seiner Oberfläche befinden. <sup>[131,132]</sup> Die Verfolgung der Adsorption von molekularem Sauerstoff an  $\text{CeO}_2$  mittels Ramanspektroskopie hat sich als eine sehr wirkungsvolle Methode erwiesen, um die Menge und die Art der Oberflächen-Sauerstoff-Leerstellen zu charakterisieren. Der entscheidende Vorteil von Sauerstoff als Testmolekül ist, dass die Adsorption von diesem an den Sauerstoff-Leerstellen des Cerdioxids in der Bildung von Oberflächen-Superoxiden ( $\text{O}_2^-$ ) und -Peroxiden ( $\text{O}_2^{2-}$ ) resultiert, welche ramanaktiv sind und daher mit Hilfe der Ramanspektroskopie leicht detektiert werden können. <sup>[127,133,134,135]</sup> Die spezifischen Oberflächen der Proben wurden nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt.



**Schema 2:** Der Ablauf eines Experiments zur Adsorption von molekularem Sauerstoff an Cerdioxid.

#### 4.1.1 Cerdioxid kalziniert bei 450°C

In Abbildung 33 links ist das Ramanspektrum der  $\text{CeO}_2$ -Probe zu sehen bevor sie eine Stunde lang mit synthetischer Luft vorbehandelt wurde. Abbildung 33 rechts hingegen zeigt das Ramanspektrum der Probe nach der Vorbehandlung.



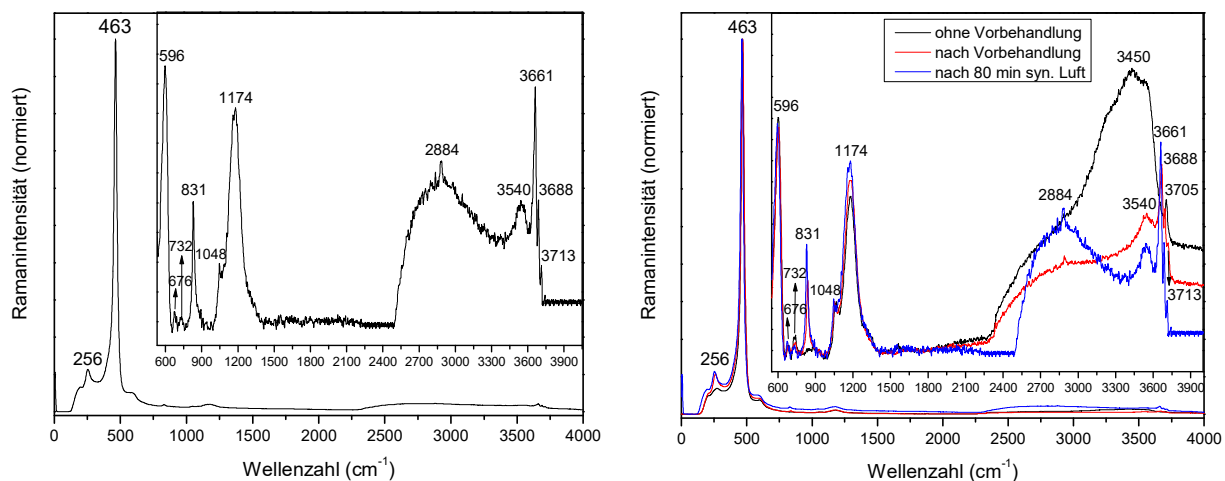
**Abb. 33:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) von Cerdioxid nach der Kalzinierung bei 450°C ohne einstündiger Vorbehandlung mit synthetischer Luft (links) und nach der Vorbehandlung (rechts), aufgenommen bei Raumtemperatur. Die Inlets zeigen die Spektren im Bereich von 530 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Vergrößerung um den Faktor 100.

Die Ramanspektren von Cerdioxid sind geprägt durch die Dominanz der Bande bei 463  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Bande stammt von der Vibrationsmode mit  $F_{2g}$ -Symmetrie und stellt die einzige raman-aktive Mode des idealen kubischen Fluorit-Gitters dar. <sup>[136,137]</sup>

Neben dieser dominanten Bande sind in den Ramanspektren noch zahlreiche schwächere Banden zu erkennen. Die Banden bei 256, 596, 676 und 1174  $\text{cm}^{-1}$  können laut Literatur Phononschwingungen des  $\text{CeO}_2$ -Gitters zugeordnet werden. Die Bande bei 256  $\text{cm}^{-1}$  entspricht dabei einer transversalen akustischen Mode 2. Ordnung (2TA), die bei 596  $\text{cm}^{-1}$  einer durch intrinsischen Defekten vom Frenkel-Typ (D) induzierten Mode und die Banden bei 676 und 1174  $\text{cm}^{-1}$  einer longitudinal optischen Mode 2. Ordnung (2LO). <sup>[127,135,138]</sup> Inzwischen gibt es weitere ramanspektroskopische Untersuchungen, die Zweifel aufkommen lassen, ob die Bande bei 256  $\text{cm}^{-1}$  tatsächlich von einer transversal akustischen Mode des  $\text{CeO}_2$ -Gitters stammt. Wahrscheinlicher ist es, dass diese Bande eher zu einer Ce–OH-Schwingung gehört. <sup>[139]</sup> Die Bande bei 831  $\text{cm}^{-1}$  kommt von einer Peroxid-Spezies, die auf isolierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten adsorbiert ist <sup>[133]</sup> und stammt von der Adsorption des Luftsauerstoffs bzw. des Sauerstoffs aus der synthetischen Luft von der Vorbehandlung an der Cerdioxid-Oberfläche. Die beiden Banden bei 732 und 1048  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen der Biege- und der Streckschwingung von freien Nitrat-Ionen <sup>[140]</sup> und lassen den Schluss zu, dass sich die Ausgangssubstanz Cer(III)nitrat-Hexahydrat bei einer Kalziniertemperatur von 450°C nicht restlos zersetzt hat und das entstandene Cerdioxid noch Spuren an Nitrat enthält. Die Bande bei 2884  $\text{cm}^{-1}$  mit schwacher Intensität resultiert von der symmetrischen C–H-Streckschwingung von Methylgruppen, die vermutlich durch Verunreinigung der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche durch in der Atmosphäre vorhandener Kohlenwasserstoffe stammen. <sup>[141]</sup> Die Bande bei 3540  $\text{cm}^{-1}$  kommt

von der Anwesenheit einer Cerhydroxid-Mikrophase. <sup>[142]</sup> Diejenigen bei 3661, 3688 und 3713  $\text{cm}^{-1}$  können O–H-Streckschwingungen zugeordnet werden, dabei entspricht die Bande bei 3661  $\text{cm}^{-1}$  der O–H-Streckschwingung von zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen auf Ce(IV)-Atomen, die Bande bei 3688  $\text{cm}^{-1}$  hingegen der O–H-Streckschwingung von zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen auf Ce(III)-Atomen. In der unmittelbaren Umgebung dieser hydroxylhaltigen Adsorbate liegen keine Sauerstoff-Leerstellen vor. Die Bande bei 3713  $\text{cm}^{-1}$  gehört zu der O–H-Streckschwingung von einfach koordinierten OH-Gruppen auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche. <sup>[127,142,143]</sup>

Die breite Bande bei einer Wellenzahl um etwa 3450  $\text{cm}^{-1}$ , die im Ramanspektrum des unbehandelten Cerdioxids zu sehen ist, stammt von der O–H-Streckschwingung von an der Cerdioxid-Oberfläche adsorbiertem Wasser und verdeckt die anderen O–H-Banden bis auf die bei 3705  $\text{cm}^{-1}$ , die ebenfalls einer O–H-Streckschwingung von einfach koordinierten Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Cerdioxids entspricht. <sup>[127,142]</sup> Da die Vorbehandlung der Proben mit synthetischer Luft bei 400°C erfolgt, ist das Wasser anschließend desorbiert und daher nicht mehr im Spektrum des vorbehandelten Cerdioxids zu sehen. Die Banden bei 831 und 3688  $\text{cm}^{-1}$  zeigen, dass es sich bei der Cerdioxid-Probe, die durch Kalzinierung bei 450°C hergestellt worden ist, nicht um stöchiometrisches Cerdioxid handelt, sondern trotz der Vorbehandlung mit einem sauerstoffhaltigen Gasstrom, um nichtstöchiometrisches Cerdioxid, welches nicht nur Cer in der Oxidationsstufe +4 enthält, sondern auch eine gewisse Menge an Cer in der Oxidationsstufe +3 und damit auch Sauerstoff-Leerstellen. <sup>[133]</sup> Um nun die Defekte an der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche genauer zu spezifizieren und mit der Oberflächenbeschaffenheit der Proben, die bei höheren Temperaturen kalzinieren wurden, vergleichen zu können, wurden Adsorptionsexperimente mit Sauerstoff durchgeführt. Dazu wurde 80 Minuten lang ein Gasstrom aus synthetischer Luft bei Raumtemperatur mit einem Fluss von 150 mL/min durch die Probe geleitet und die entstandenen Adsorbate mit der Ramanspektroskopie analysiert. Das aufgenommene Ramanspektrum ist in Abb. 34 links gezeigt. Die Abb. 34 rechts zeigt alle drei Spektren in einer Darstellung und soll zum Vergleich dienen.



**Abb. 34:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) von  $\text{CeO}_2$ , dessen Kalzinierungstemperatur  $450^\circ\text{C}$  betrug, nach Durchfluss von synthetischer Luft bei Raumtemperatur (links). Rechts sind die Spektren zusammengefasst in einer Abbildung dargestellt.

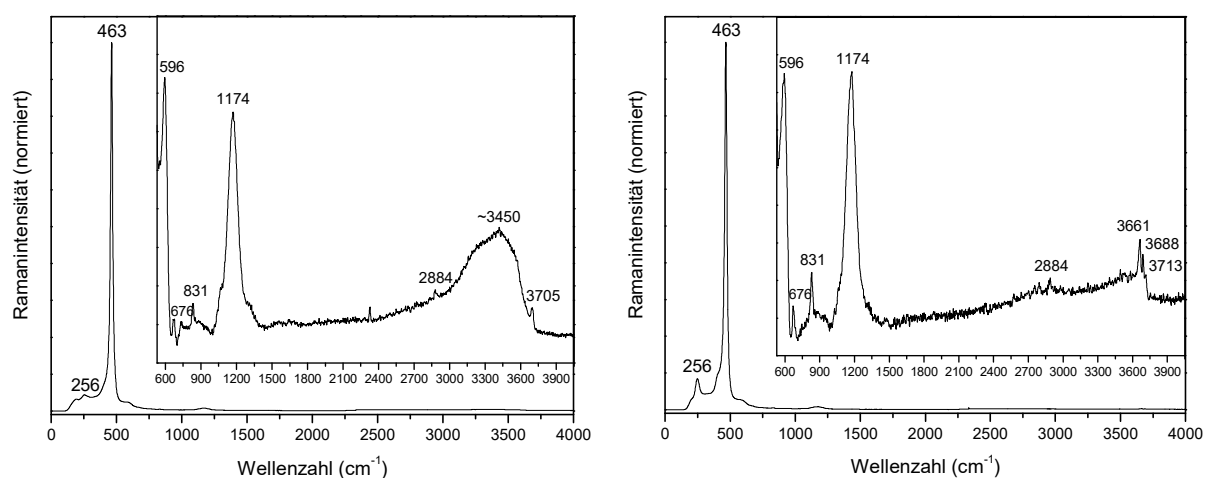
Die Banden bei  $596$ ,  $676$ ,  $732$ ,  $1048$  und  $3540\text{ cm}^{-1}$  zeigen sowohl nach der Vorbehandlung als auch nach dem Adsorptionsexperiment mit Sauerstoff keinerlei Veränderungen. Für die Banden bei  $732$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$  ist das auch nicht überraschend, da sie von unzersetztem Nitrat herrühren und dieses mit Sauerstoff keine Reaktion eingeht. Die Tatsache, dass die Bande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls keine Veränderung als Folge der Exposition gegenüber Sauerstoff zeigt, bestätigt die Schlussfolgerung der Gruppe um Wu, nach der die intrinsischen Defekte nicht an den Reaktionen an der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche teilnehmen. <sup>[135]</sup>

Die deutlichsten Veränderungen nach dem Kontakt mit Sauerstoff zeigen die Banden bei  $831$ ,  $3661$ ,  $3688$  und  $3713\text{ cm}^{-1}$ . So ist die Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  im unvorbehandelten Cerdioxid nicht erkennbar, nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft bei  $400^\circ\text{C}$  und abschließender Abkühlung im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur ist sie deutlich sichtbar und erreicht nach nochmaliger  $\text{O}_2$ -Exposition bei Raumtemperatur ihre maximale Intensität. Die Intensitäten aller drei Banden bei  $3661$ ,  $3688$  und  $3713\text{ cm}^{-1}$ , die Hydroxylgruppen zuzuordnen sind, haben nach der Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur zugenommen. So hat die Bande bei  $3661\text{ cm}^{-1}$  nach der Vorbehandlung eine relative Intensität von  $0,003$  und nach der Adsorption von Sauerstoff eine von  $0,006$ , was einer Verdoppelung entspricht. Für die Bande bei  $3688\text{ cm}^{-1}$  erhält man für die relativen Intensitäten die Werte  $0,0007$  (vor  $\text{O}_2$ -Adsorption) und  $0,002$  (nach  $\text{O}_2$ -Adsorption), was nahezu eine Verdreifachung ist. Die andere Bande bei  $3713\text{ cm}^{-1}$  ist vor der Sauerstoffadsorption kaum zu erkennen, danach hat sie eine relative Intensität von etwa  $0,008$ . Die Konzentrationen von Peroxid und Hydroxyl nehmen auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche also durch die Einwirkung von Sauerstoff zu. Vergleicht man die Zunahmen

der Intensitäten, so liegt der Schluss nahe, dass hauptsächlich einfach koordinierte OH-Gruppen gebildet werden und danach die O<sub>2</sub>-Adsorption bevorzugt an Ce(III)-Atomen erfolgt. Der Anstieg der Intensität der Bande bei 1174 cm<sup>-1</sup>, also der Bande, die einer Phononenschwingung 2. Ordnung entspricht, deutet darauf hin, dass sich die Symmetrie des kubischen CeO<sub>2</sub>-Gitters (Punktgruppe O<sub>h</sub>) verringert hat. [137] Die Bande bei 256 cm<sup>-1</sup> zeigt ebenfalls einen Anstieg ihrer Intensität, es kann aber anhand der erhaltenen Ergebnisse nicht eindeutig gesagt werden, ob dies von der Abnahme der Symmetrie (Phononenschwingung) oder von der Zunahme an Hydroxylgruppen herrührt. Die Bande bei 2884 cm<sup>-1</sup> zeigt in Gegenwart von Sauerstoff einen geringen Anstieg ihrer Intensität. Da es sich hier aber um die symmetrische C–H-Streckschwingung von Methylgruppen handelt, kann dies nur durch Verunreinigungen in der Apparatur zurückzuführen sein, die vom Gasstrom mitgeführt werden und sich auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche absetzen. [141]

#### 4.1.2 Cerdioxid kalziniert bei 600°C

Abbildung 35 links zeigt das Ramanspektrum einer bei 600°C hergestellten CeO<sub>2</sub>-Probe. Das Spektrum nach der Vorbehandlung ist in Abbildung 35 rechts zu sehen.

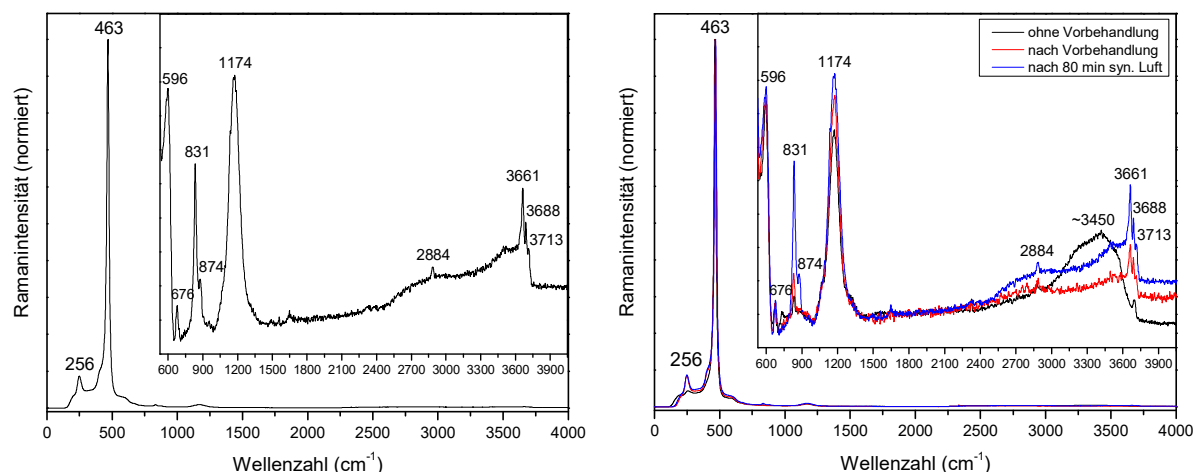


**Abb. 35:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer CeO<sub>2</sub>-Probe, die aus Cer(III)-nitrat-Hexahydrat bei 600°C hergestellt wurde, vor und nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft, aufgenommen bei 25°C (Inlets um Faktor 100 vergrößert).

Sämtliche Banden, die schon in Abschnitt 4.1.1 erläutert wurden treten auch in den Raman-spektren in Abb. 35 auf. Dazu gehören neben der Vibrationsmode bei 463 cm<sup>-1</sup>, der defektin-duzierten Mode bei 596 cm<sup>-1</sup> und der C–H-Streckschwingung bei 2884 cm<sup>-1</sup> auch die Phono-nenschwingungen zweiter Ordnung bei 676 und 1174 cm<sup>-1</sup>, die Banden der O–H-Streckschwingungen bei 3661, 3688, 3705 und 3713 cm<sup>-1</sup> und die Bande bei 256 cm<sup>-1</sup>. Einige Banden, die in den Ramanspektren des bei 450°C kalzinierten Cerdioxids zu sehen sind, sind

in denen des bei 600°C kalzinierten nicht mehr erkennbar. Dazu gehören die Banden bei 732 und 1048  $\text{cm}^{-1}$ , die der Biege- und Streckschwingung von freien Nitrat-Ionen entsprechen. Dieses Ergebnis zeigt, dass sich die Ausgangssubstanz Cer(III)nitrat-Hexahydrat bei einer Temperatur von 600°C oder höher vollständig zersetzt. Ebenfalls nicht mehr detektierbar ist die Cerhydroxid-Mikrophase (Bande bei 3540  $\text{cm}^{-1}$ ). Durch die Bande bei 831  $\text{cm}^{-1}$  kann die Adsorption von Sauerstoff als Peroxid an isolierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten bei beiden  $\text{CeO}_2$ -Proben (450°C und 600°C) nachgewiesen werden. Überdies zeigt die Anwesenheit der Banden bei 831 und 3688  $\text{cm}^{-1}$ , dass es sich auch beim Cerdioxid, welches bei 600°C hergestellt wurde, um nichtstöchiometrisches Cerdioxid handelt.

Das Ramanspektrum nach der Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur ist in Abb. 36 links zu sehen. In Abb. 36 rechts sind die drei Ramanpektren zusammen dargestellt.



**Abb. 36:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) von  $\text{CeO}_2$ , dass bei 600°C hergestellt wurde, nach der Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur (links). Die Abbildung rechts zeigt die drei Spektren in einer Darstellung.

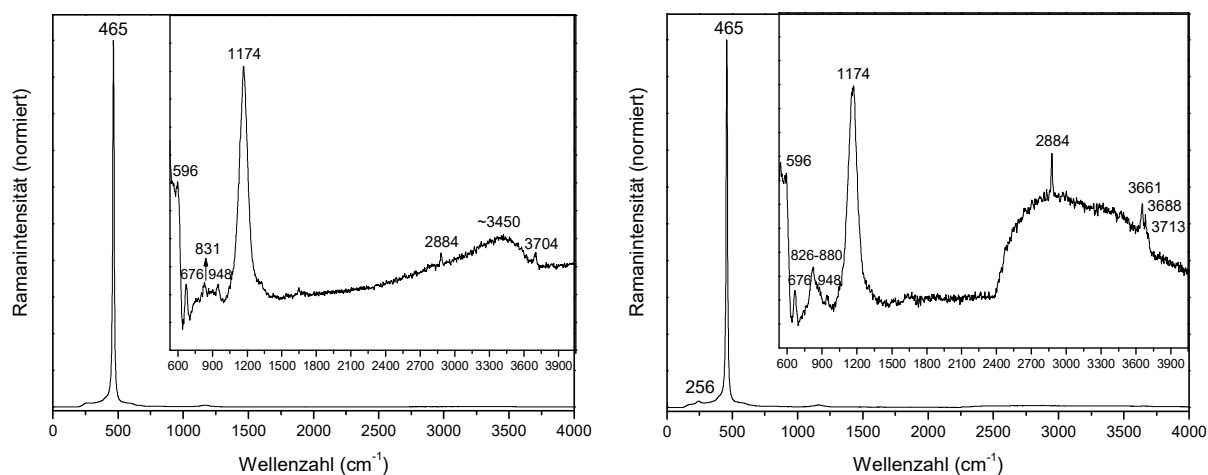
Die Auswirkungen, die die Vorbehandlung bzw. die Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur auf die bei 600°C hergestellte  $\text{CeO}_2$ -Probe haben, sind zum größten Teil mit denen der bei 450°C synthetisierten identisch. Die Banden bei 596 und 676  $\text{cm}^{-1}$  zeigen keine, die bei 831, 3661, 3688 und 3713  $\text{cm}^{-1}$  die größten Veränderungen. Die relative Intensität der Bande bei 3661  $\text{cm}^{-1}$  beträgt vor der  $\text{O}_2$ -Adsorption 0,001 und danach 0,0018. Bei der Bande bei 3688  $\text{cm}^{-1}$  sind es vorher 0,005 und nachher 0,009. Die Intensitäten der beiden Banden nehmen also zu. Die Intensität der Bande bei 3713  $\text{cm}^{-1}$  ist bei beiden Messungen sehr gering. Die Auswirkungen der Exposition gegenüber Sauerstoff sind bezüglich der Hydroxylgruppen demnach die gleichen wie bei der anderen Probe, die bei 450°C hergestellt wurde, wenn auch etwas abgeschwächt. Die Bande bei 831  $\text{cm}^{-1}$  ist zwar schon im Ramanspektrum der unvorbehandelten Cerdioxid-Probe zu erkennen, ihre Intensität steigt aber nach der Vorbehandlung



an und erreicht nach der Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur ihre maximale Intensität. Außerdem weist das Ramanspektrum nach der Adsorption von Sauerstoff eine weitere Bande bei  $874\text{ cm}^{-1}$  auf, diese kann ebenfalls einer Peroxid-Spezies auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche zugeordnet werden, aber im Gegensatz zu der bei  $831\text{ cm}^{-1}$  ist sie nicht auf isolierten, sondern auf stark aggregierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten adsorbiert. <sup>[133]</sup> Durch die Zunahme der Intensität der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  kann auch bei dieser Probe auf eine Abnahme der Symmetrie geschlossen werden. (vergl. Abschnitt 4.1.1).

### 4.1.3 Cerdioxid kalziniert bei $750^\circ\text{C}$

Die zu der Kalziniertemperatur von  $750^\circ\text{C}$  gehörenden Ramanspektren sind in Abbildung 37 zu sehen.



**Abb. 37:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer bei  $750^\circ\text{C}$  kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Probe, vor (links) und nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft (rechts), aufgenommen bei  $25^\circ\text{C}$  (Inlets um Faktor 100 vergrößert).

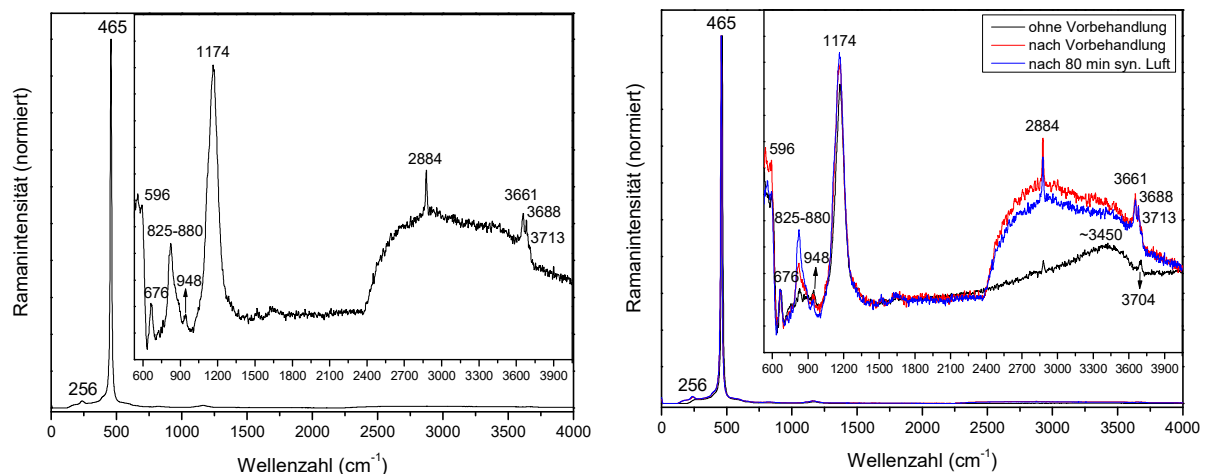
Auch in den Ramanspektren von Cerdioxid, das bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, sind die Banden der Phononenschwingungen 2. Ordnung bei  $676$  und  $1174\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  kann im Ramanspektrum der unvorbehandelten Probe nicht beobachtet werden, da ihre Intensität dafür zu gering ist, sie tritt aber im Spektrum der vorbehandelten Probe auf. Die Banden bei  $596$ ,  $2884$ ,  $3661$ ,  $3688$ ,  $3704$  und  $3713\text{ cm}^{-1}$  können gleichfalls detektiert werden. Die Vibrationsmode 1. Ordnung ist um  $2\text{ cm}^{-1}$  von  $463$  zu  $465\text{ cm}^{-1}$  geringfügig zu einer höheren Wellenzahl verschoben, was ein bekannter Effekt ist, wenn die Kristallitgröße des Cerdioxids bei höheren Kalziniertemperaturen zunimmt. Außerdem zeigt diese Verschiebung der Wellenzahl, dass die Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen und damit auch an  $\text{Ce(III)}$  abgenommen hat. Der Grund dafür ist, dass durch die Reduzierung der Sauerstoff-Leerstellen das  $\text{CeO}_2$ -Gitter komprimiert wird, da pro Sauerstoff-Leerstelle, die

weniger wird, zwei Ce(III)-Ionen mit einem Radius von 1,143 Å durch zwei Ce(IV)-Ionen mit einem Radius von 0,970 Å ersetzt werden müssen, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten. [144]

Die scharfe Bande bei 831 cm<sup>-1</sup> ist nur noch im Spektrum des unvorbehandelten Cerdioxids zu sehen. Nach der Vorbehandlung und der Adsorption von Sauerstoff kommt eine breite Bande zum Vorschein, die den Wellenzahlbereich zwischen 826 und 880 cm<sup>-1</sup> umfasst. Diese breite Bande setzt sich aus den Beiträgen von drei verschiedenen, zu Peroxid-Spezies gehörenden, Banden bei 831, 860 und 874 cm<sup>-1</sup> zusammen, welche auf der Basis von Dipol-Dipol-Kupplung zu Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten mit einem wachsenden Ausmaß an Agglomeration zugeordnet werden können. [133]

Des Weiteren kann noch eine Bande geringer Intensität bei 948 cm<sup>-1</sup> gefunden werden, die von einer Peroxid-Adspezies an einer Einelektronen Defektstelle stammt. [145]

Abb. 38 links zeigt das Ramanspektrum nach der Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur, Abb. 38 rechts soll wiederum als vergleichende Darstellung dienen.

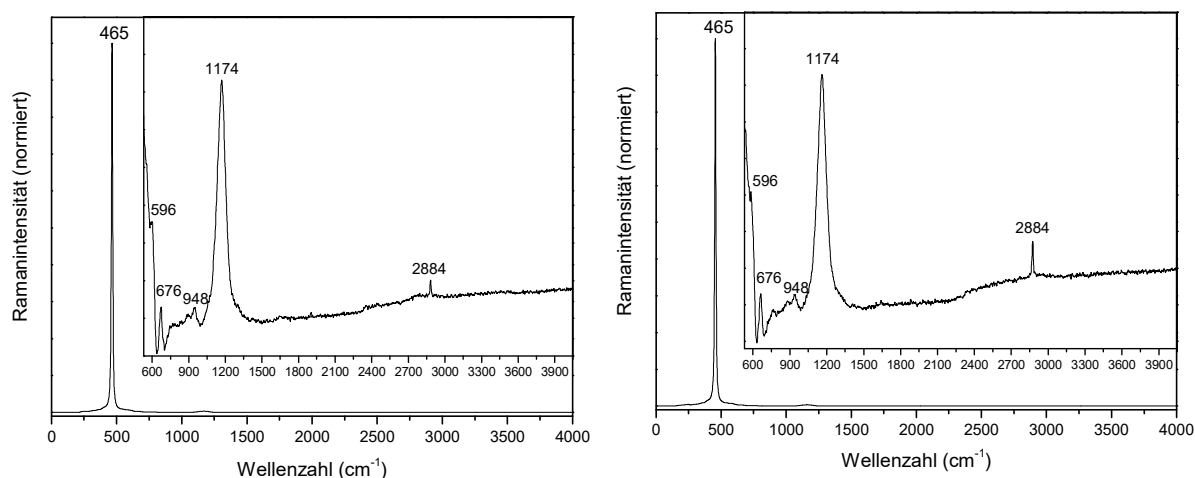


**Abb. 38:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer Probe von Cerdioxid, die bei 750°C hergestellt wurde, nach der Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur (links). Rechts befinden sich alle drei Spektren dieser Probe.

Die gemachten Beobachtungen lassen darauf schließen, dass bei 750°C synthetisiertes Cerdioxid Oberflächendefekte unterschiedlicher Agglomeration enthält, an denen Sauerstoff unter Bildung von Peroxiden adsorbiert wird. Im Wellenzahlbereich der O–H-Streckschwingungen (3661-3713 cm<sup>-1</sup>) findet allerdings nur eine sehr kleine Veränderung bezüglich der Intensitäten nach der Exposition gegenüber Sauerstoff statt. Ein nennenswerter Anstieg der Intensitäten nach der O<sub>2</sub>-Adsorption tritt nur im Bereich zwischen 825 und 880 cm<sup>-1</sup> auf, womit die Bildung der entsprechenden Peroxide nachgewiesen werden kann.

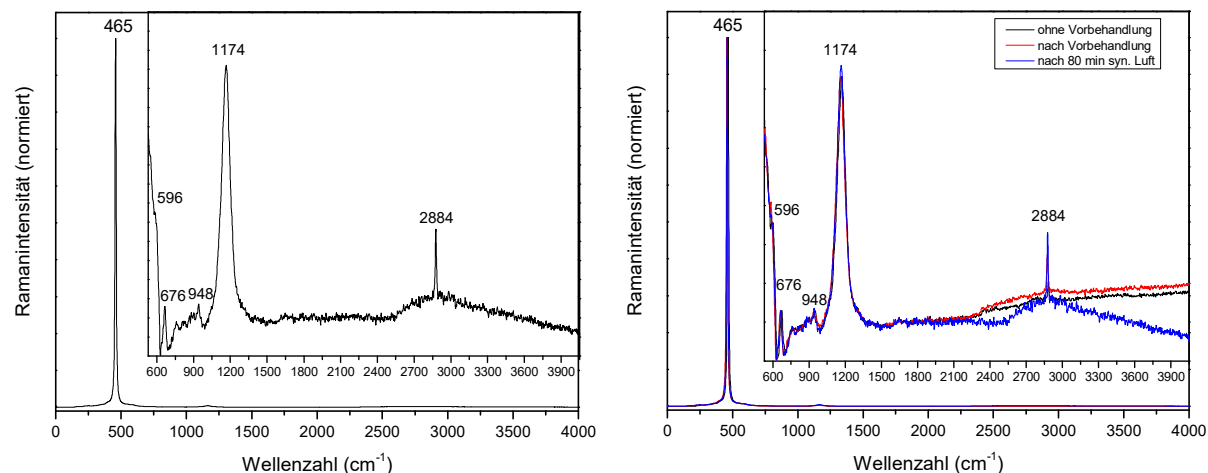
#### 4.1.4 Cerdioxid kalziniert bei 900°C

Die Ramanspektren des bei einer Temperatur von 900°C synthetisierten Cerdioxids sind in Abb. 39 dargestellt.



**Abb. 39:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer  $\text{CeO}_2$ -Probe, die durch Kalzinierung von  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bei 900°C präpariert wurde, vor (links) und nach (rechts) der Vorbehandlung mit synthetischer Luft, aufgenommen bei 25°C (Inlets um Faktor 100 vergrößert).

Alle drei Ramanspektren, das des unvorbehandelten Cerdioxids, das nach der Vorbehandlung und das nach der  $\text{O}_2$ -Adsorption bei Raumtemperatur, bestehen aus sechs Banden. Diese sind die Vibrationsmode bei  $465 \text{ cm}^{-1}$ , die defektinduzierte Mode bei  $596 \text{ cm}^{-1}$ , die beiden longitudinal optischen Moden bei  $676$  und  $1174 \text{ cm}^{-1}$ , die Mode der symmetrischen C–H-Streckschwingung bei  $2884 \text{ cm}^{-1}$  und die Bande bei  $948 \text{ cm}^{-1}$ , die einer Peroxid-Adspezies zugeordnet werden kann.

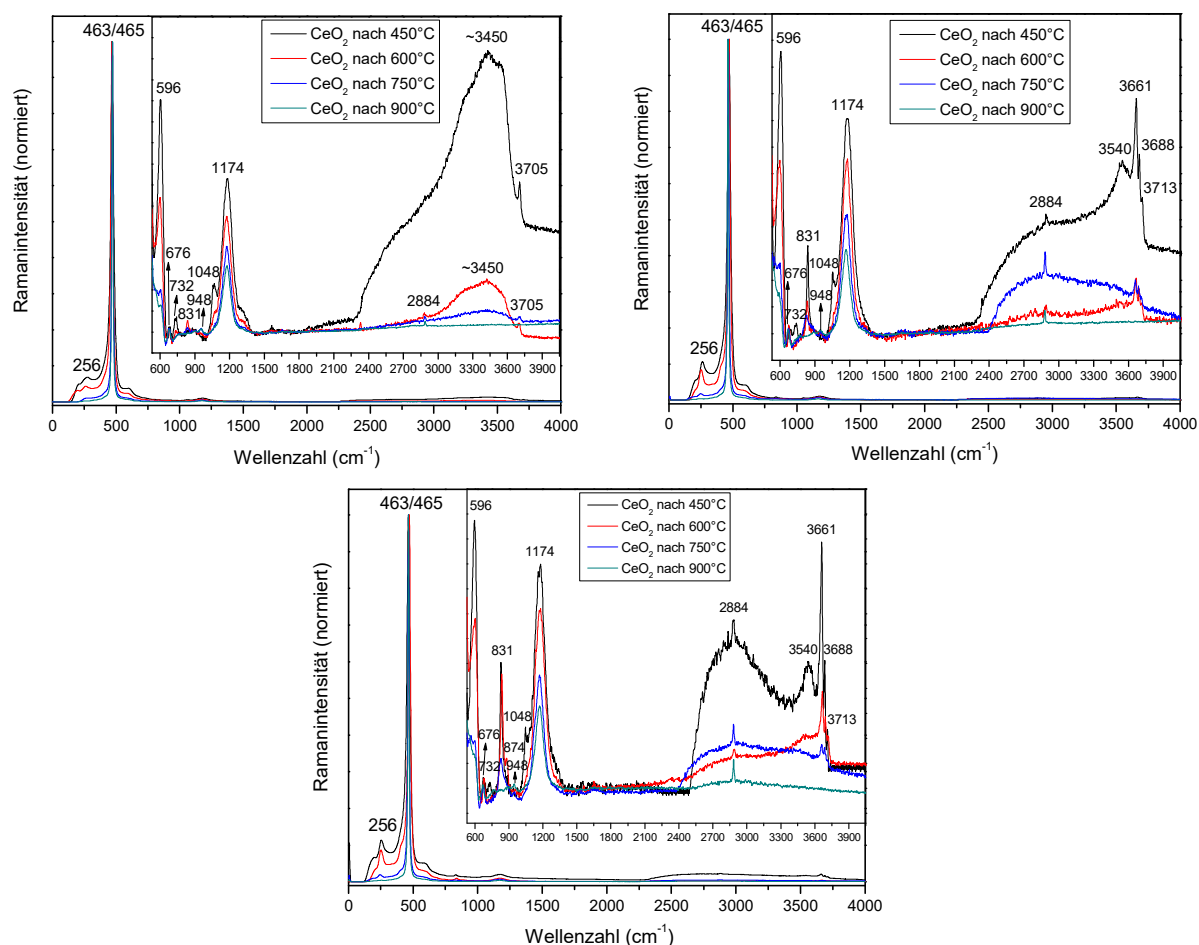


**Abb. 40:** Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer bei 900°C präparierten  $\text{CeO}_2$ -Probe nach  $\text{O}_2$ -Adsorption bei Raumtemperatur (links) und der Vergleich der drei Ramanspektren (rechts).

Wie in Abb. 40 zu sehen ist, bewirkt die sauerstoffhaltige Atmosphäre keine Veränderungen am Cerdioxid. Den Ramanspektren entsprechend findet also keine Bildung von Peroxiden und damit auch keine Adsorption von Sauerstoff statt. Da diese aber ausschließlich an den Defekten der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche vonstatten geht, liegt der Schluss nahe, dass Cerdioxid, das Temperaturen von  $900^\circ\text{C}$  oder höher ausgesetzt wurde, keine Oberflächendefekte mehr besitzt. Dafür spricht auch, dass in den Spektren keine zu den O–H-Streckschwingungen gehörenden Banden detektierbar sind. Die Tatsache, dass in keinem dieser Ramanspektren die Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  auftritt unterstützt die These, dass diese Bande keine Phononenschwingung darstellt, sondern eine Ce–OH-Schwingung. <sup>[139]</sup> Eine genauere Betrachtung der bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Proben soll im nächsten Abschnitt (4.1.5) folgen.

#### 4.1.5 Vergleich der verschiedenen Proben von Cerdioxid

Im Folgenden werden die vier Proben von Cerdioxid, die jeweils durch Kalzinierung bei  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  aus Cer(III)nitrat-Hexahydrat dargestellt wurden verglichen. Die Ramanspektren in Abb. 41 zeigen unter anderem, dass die Zersetzung der Ausgangssubstanz bei  $450^\circ\text{C}$  nicht vollständig ist, sondern erst bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  und höher.



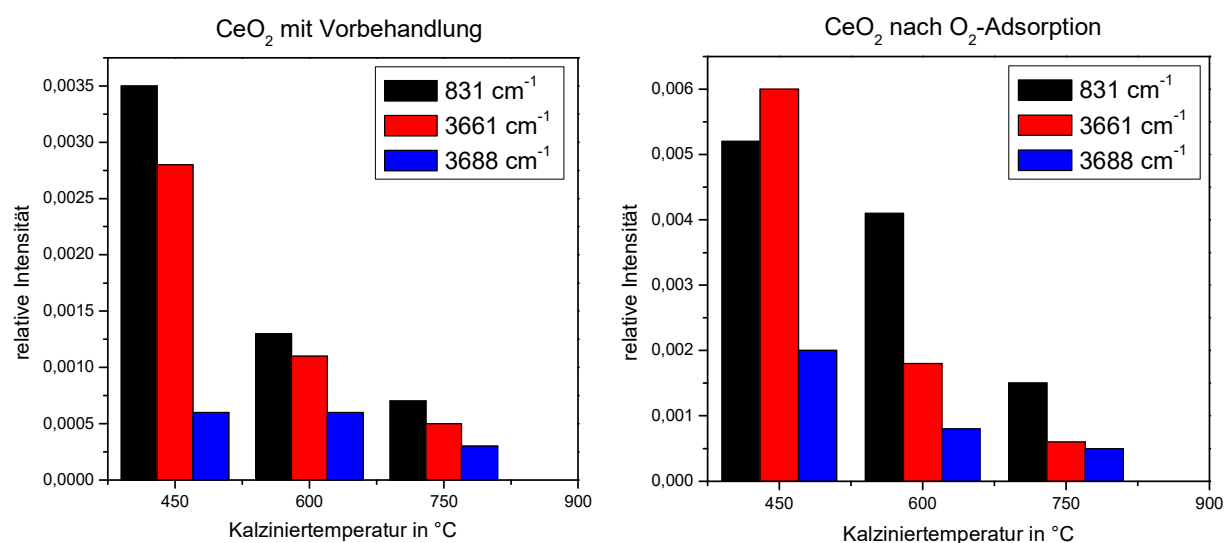
**Abb. 41:** Die Ramanspektren (Exposure: 50, Accumulation: 2) der  $\text{CeO}_2$ -Proben, im Uhrzeigersinn; vor der Vorbehandlung, nach der Vorbehandlung, nach der  $\text{O}_2$ -Adsorption.

Außerdem fallen bezüglich steigender Kalzinertemperaturen folgende Trends auf:

Sowohl die Banden, die vom Cerdioxid stammen, als auch diejenigen, die von adsorbiertem Wasser (bei den unvorbehandelten Proben) und den sauerstoffhaltigen Adsorbaten wie Peroxid bzw. Hydroxid hervorgerufen werden, weisen mit zunehmender Temperatur eine fortwährend geringere Intensität relativ zur  $F_{2g}$ -Vibrationsmode ( $463/465\text{ cm}^{-1}$ ) auf, welche als Normierungsbande definitionsgemäß die Intensität 1,0 besitzt (Tabelle 3 u. Abb. 42).

**Tabelle 3:** Die rel. Intensitäten der Peroxid- und Hydroxid Banden bezüglich der Normierungsbande.

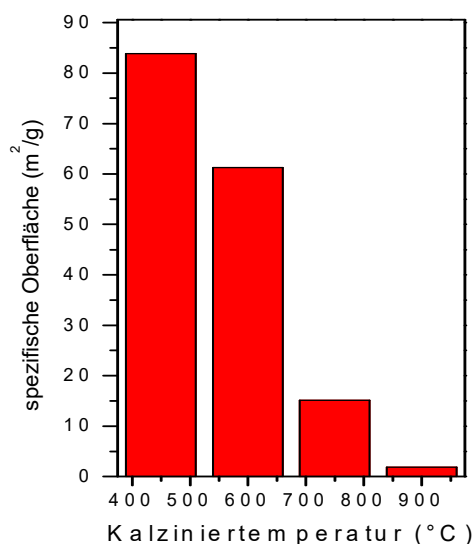
Kalzinier- temperatur [°C]	rel. Intensität ( $831\text{ cm}^{-1}$ )	rel. Intensität ( $3661\text{ cm}^{-1}$ )	rel. Intensität ( $3688\text{ cm}^{-1}$ )	rel. Intensität ( $3705/3713\text{ cm}^{-1}$ )
450 ohne Vorbeh.	0	nicht sichtbar	nicht sichtbar	0,0008
600 ohne Vorbeh.	0,0005	nicht sichtbar	nicht sichtbar	0,00025
750 ohne Vorbeh.	0,0002	nicht sichtbar	nicht sichtbar	0,0002
900 ohne Vorbeh.	0	0	0	0
450 mit Vorbeh.	0,0035	0,0028	0,0006	sehr gering
600 mit Vorbeh.	0,0013	0,0011	0,0006	sehr gering
750 mit Vorbeh.	0,0007	0,0005	0,0003	sehr gering
900 mit Vorbeh.	0	0	0	0
450 nach $O_2$	0,0052	0,0060	0,0020	0,0008
600 nach $O_2$	0,0041	0,0018	0,0008	sehr gering
750 nach $O_2$	0,0015	0,0006	0,0005	sehr gering
900 nach $O_2$	0	0	0	0



**Abb. 42:** Die relativen Intensitäten der Banden bei  $831$ ,  $3661$  und  $3688\text{ cm}^{-1}$  nach der Vorbehandlung und nach der Adsorption von Sauerstoff.

Diese Beobachtungen können dadurch erklärt werden, dass sich die Kristallstruktur des Cerdioxids immer stärker an die der idealen Fluorit-Struktur annähert, wenn es höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Eine Folge davon ist eine Abnahme von Ce(III) im CeO<sub>2</sub>-Gitter und damit einhergehend, aufgrund der Wahrung der Ladungsneutralität, auch eine Verringerung der Sauerstoff-Leerstellen, so dass für Moleküle wie Sauerstoff weniger Adsorptionsplätze an der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche vorhanden sind.

Mit diesen Erklärungen im Einklang stehen die BET-Messungen, welche zeigen, dass die spezifische Oberfläche mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt (s. Abb. 43 u. Tabelle 4). Diese Tatsache ist auf die zunehmende Kristallit-Größe des thermisch behandelten Cerdioxids zurückzuführen, was als Resultat nicht nur die Abnahme der spezifischen Oberfläche zur Folge hat, sondern auch eine Verminderung der Anzahl an Oberflächendefekten (in diesem Fall Sauerstoff-Leerstellen), was wiederum zu einer Reduktion der Adsorptionsfähigkeit des Materials führt.



**Tabelle 4:** Kalziniertemperatur und spezifische Oberfläche vom Cerdioxid.

Temperatur	Oberfläche
450°C	83,87 m <sup>2</sup> /g
600°C	61,26 m <sup>2</sup> /g
750°C	15,09 m <sup>2</sup> /g
900°C	1,89 m <sup>2</sup> /g

**Abb. 43:** Die Oberflächen der CeO<sub>2</sub>-Proben in Abhängigkeit von ihrer Kalziniertemperatur.

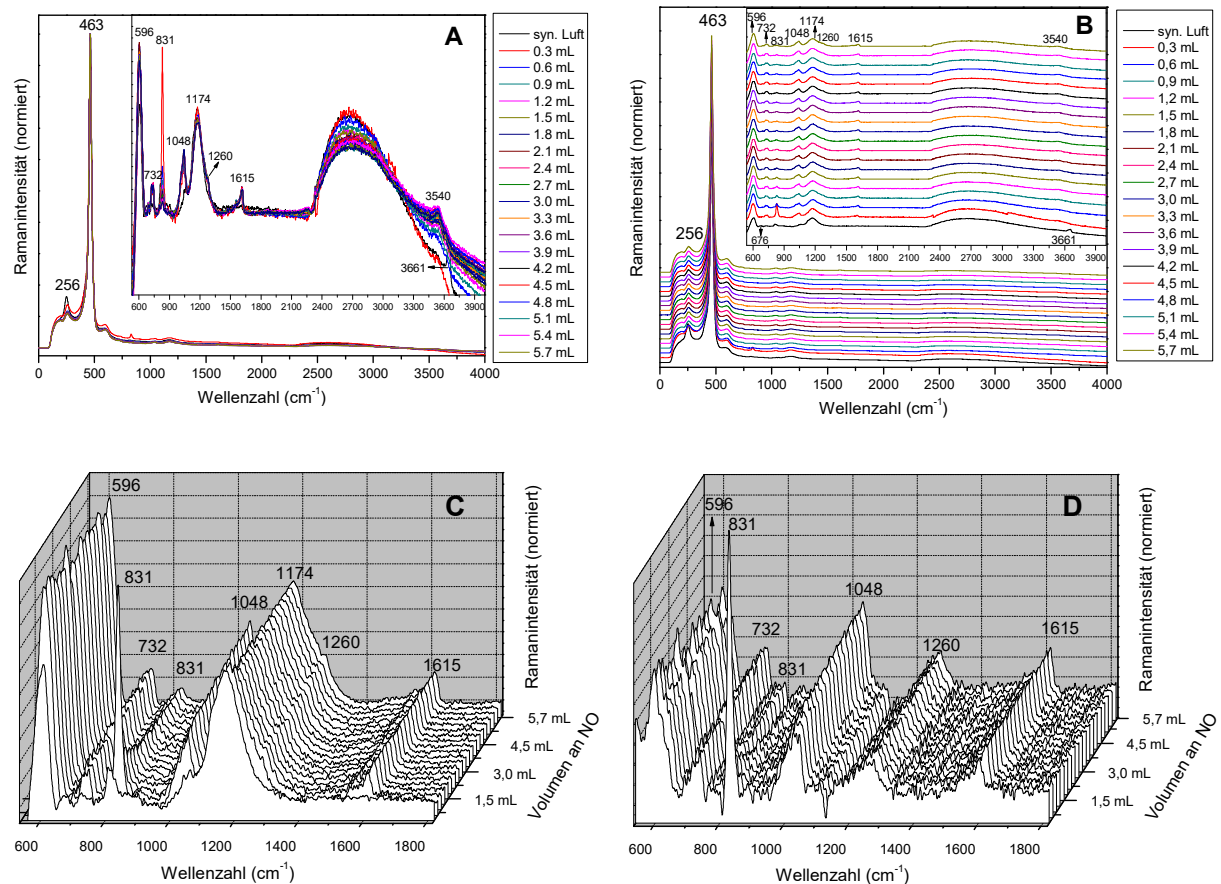
## 4.2 Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid

Für die Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid wurde ein Gasstrom mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 150 mL/min verwendet, der 20 Vol.-% Sauerstoff, 500 ppm Stickstoffmonoxid und als Inertgas Stickstoff enthielt.

Die Experimente wurden jeweils bei Raumtemperatur und bei 200°C durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Speicherkapazität des Materials bestimmen zu können.

### 4.2.1 Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 450°C

Begonnen werden soll mit der Einspeicherung von NO bei Raumtemperatur in eine CeO<sub>2</sub>-Probe, welche bei 450°C hergestellt wurde. Die Ramanspektren, die während der Reaktion aufgenommen wurden, sind in Abb. 44 zu sehen.

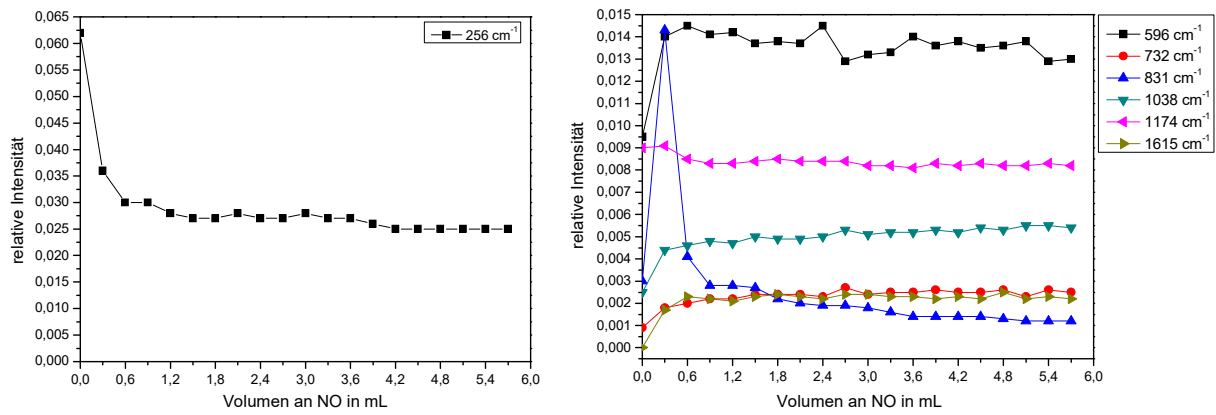


**Abb. 44:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 450°C hergestellt wurde. In Abb. 44A liegen alle Spektren übereinander, in Abb. 44B sind sie nach steigendem NO-Volumen gestapelt und Abb. 44C zeigt die 3D Darstellungen der Ramanspektren. Zur besseren Übersicht wurde bei diesem nur der Bereich von 530 – 1820 cm<sup>-1</sup> gezeigt, da dies der Bereich ist, in dem die meisten und bedeutendsten, durch Stickstoffoxide hervorgerufenen Änderungen auftreten. Die Spektren in Abb. 44D sind Differenzspektren, da hier das Spektrum nach der Vorbehandlung von den anderen subtrahiert wurde.

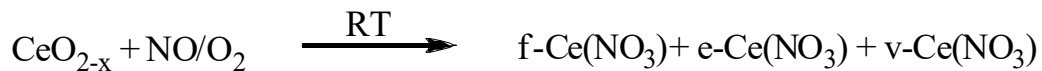
Bei der Einwirkung von Stickstoffmonoxid auf Cerdioxid in Gegenwart von Sauerstoff lassen sich über die Ramanspektren folgende Effekte beobachten:

Die  $\text{CeO}_2$ -Phononenbande 2. Ordnung bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  verliert direkt zu Beginn der Einspeicherung von NO an Intensität, was ein Hinweis dafür ist, dass die Symmetrie des  $\text{CeO}_2$ -Gitters durch die Adsorption von Stickstoffmonoxid erhöht wird, <sup>[137]</sup> wahrscheinlich durch die damit einhergehende Verringerung der Sauerstoff-Leerstellen an der Cerdioxidoberfläche. Die Bande bei  $3661\text{ cm}^{-1}$ , die das Vorhandensein von zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen auf Ce(IV)-Atomen anzeigt, <sup>[142]</sup> verschwindet sobald das Cerdioxid mit dem Stickstoffmonoxid in Berührung kommt. Das gleichzeitige Auftreten einer breiten Bande bei  $3540\text{ cm}^{-1}$  ist ein Hinweis, dass hier möglicherweise eine Umwandlung von Oberflächen-Hydroxylgruppen in eine Cerhydroxid-Mikrophase stattfindet. <sup>[142]</sup> Über die Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  kann gesagt werden, dass deren Intensität wie die der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Es lässt sich aber nicht sicher feststellen, ob dieser Effekt eine Folge der Symmetrienerhöhung des  $\text{CeO}_2$ -Gitters oder eine Folge der Abnahme an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ist. Die Peroxid-Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  zeigt, nachdem das Cerdioxid mit der stickstoffmonoxidhaltigen Atmosphäre in Kontakt gekommen ist, einen sprunghaften Anstieg ihrer Intensität, die aber nach weiteren vier Minuten bzw. 0,3 mL NO genauso rapide wieder abnimmt. Nach Pushkarev et al. zeigt diese Bande die Anwesenheit von Peroxid-Spezies an, die auf isolierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten adsorbiert sind. <sup>[133]</sup> Dementsprechend heißt dies, dass die Menge an Peroxid am Anfang der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid enorm zunimmt und im weiteren Verlauf der Reaktion ebenso schnell wieder abnimmt, vermutlich weil es durch die entstehenden Nitrate verdrängt wird. Die Defektbande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  nimmt an Intensität zu, was auf einen Anstieg an intrinsischen Frenkel-Defekten hindeutet. <sup>[135]</sup> Die Banden bei  $732$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$ , die zu den Biege- und Streckschwingungen von freiem Nitrat gehören <sup>[140]</sup> und bereits im Ramanspektrum der vorbehandelten Probe zu sehen sind, weil die Kalzinertemperatur von  $450^\circ\text{C}$  nicht ausreichte um die Precursorsubstanz Cer(III)nitrat-Hexahydrat vollständig zu zersetzen, legen ebenfalls deutlich an Intensität zu, womit die Bildung von freiem Nitrat als Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde. Außerdem sind noch zwei neu auftretende Banden bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  (als Schulter der Phononenbande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$ ) und  $1615\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die zu einzähnigem <sup>[146]</sup> bzw. verbrücktem Nitrat <sup>[147]</sup> gehören. Damit kann man zusammenfassend festhalten, dass die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid unter mageren Bedingungen bei Raumtemperatur zu einer Verminderung der Oberflächendefekte führt und nicht nur unter der Bildung von freiem Nitrat erfolgt, sondern auch zweizähniges und verbrücktes Nitrat entsteht. Der Verlauf der Intensitäten ist in Abb. 45 dargestellt, die ablaufenden Prozesse in Abb. 46.



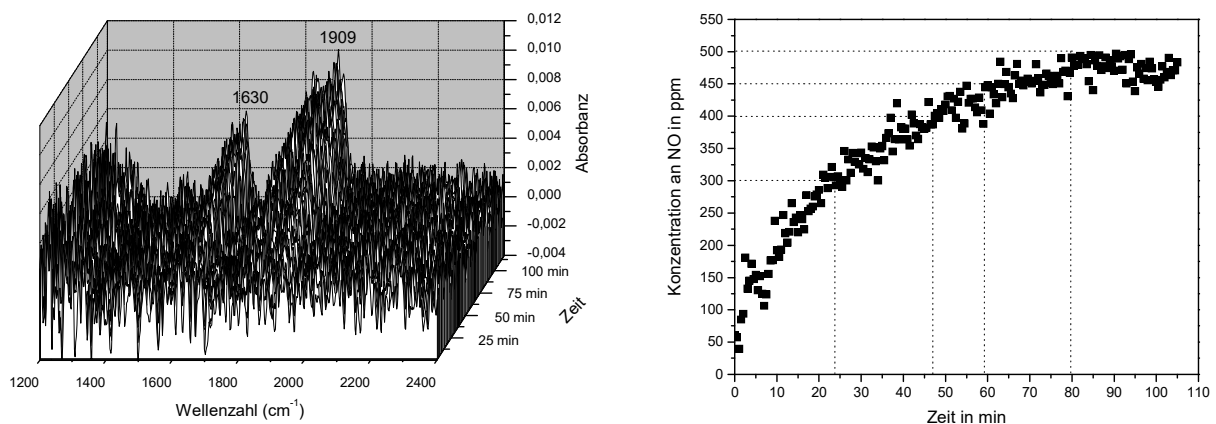


**Abb. 45:** Die Intensitätsverläufe der Ramanbanden während des Einspeicherungsvorgangs von NO in CeO<sub>2</sub>. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gravierendsten Veränderungen bis zu einem Durchfluss von 0,6 mL Stickstoffmonoxid auftreten.



**Abb. 46:** Die bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid entstehenden Nitrate bei Raumtemperatur (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und v = verbrücktes Nitrat).

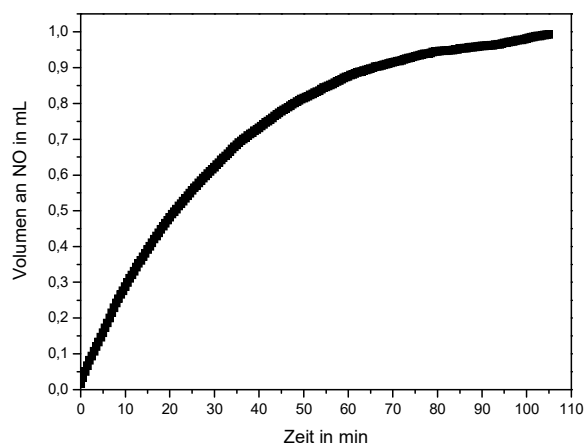
Nachdem die durch den Gasstrom hervorgerufenen Veränderungen am Cerdioxid und die entstandenen Adsorbate mit der Ramanspektroskopie untersucht wurden, sollen nun die Veränderungen in der Gasphase und die Menge an eingespeichertem NO mit der FTIR-Spektroskopie bestimmt werden. Die aufgenommenen FTIR-Spektren und die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid im Abgas sind in Abb. 47 gezeigt.



**Abb. 47:** FTIR-Spektren der Gasphase (links) und der Konzentrationsverlauf an Stickstoffmonoxid im Gasstrom mit fortlaufender Reaktionsdauer (rechts).

Mit den FTIR-Spektren lässt sich die Entwicklung der Konzentration von Stickstoffmonoxid (Bande bei 1909 cm<sup>-1</sup>) in der Gasphase verfolgen. Zu Beginn der Einspeicherung ist diese gering, da zu diesem Zeitpunkt die Speicherkapazität des Cerdioxids am größten ist und fast das

gesamte Stickstoffmonoxid aus dem Gasstrom entfernt wird. Die Menge an NO steigt innerhalb der ersten zehn Minuten rasch an, danach erfolgt die Zunahme langsamer bis sie schließlich nach etwa 80 Minuten wieder die Anfangskonzentration von 500 ppm erreicht hat. Die Speicherkapazität des Materials ist nun erschöpft und es kann kein weiteres Stickstoffmonoxid mehr aufgenommen werden. Durch Umrechnen der Konzentration in Volumen bzw. Masse ist die Gesamtmenge des eingespeicherten Stickstoffmonoxids bestimmbar und damit auch die Speicherkapazität des Cerdioxids.



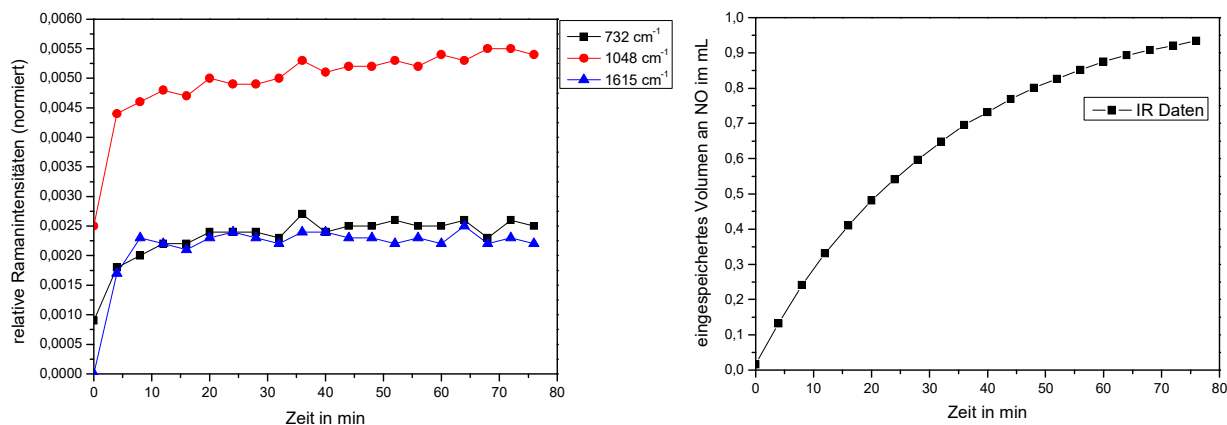
**Abb. 48:** Das Volumen an NO, das von der  $\text{CeO}_2$ -Probe eingespeichert wurde.

Abb. 48 zeigt, dass bei einer eingesetzten Menge von 537 mg Cerdioxid, welches bei  $450^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, ein maximales Volumen von etwa 0,95 mL Stickstoffmonoxid eingespeichert wurde. Bei einer Dichte des NO von  $1,3402 \text{ mg/mL}$  ( $0^\circ\text{C}$ ,  $101,3 \text{ kPa}$ ) <sup>[148]</sup> entspricht dies einer Masse von 1,27 mg. Dies sind 0,24% bezogen auf die Masse an  $\text{CeO}_2$ . Die Bildung von Stickstoffdioxid (Bande bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde nur in Spuren ( $<5 \text{ ppm}$ ) beobachtet, die von Lachgas überhaupt nicht. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gruppe um Martinez-Arias, <sup>[106]</sup> die bei Vorbehandlungstemperaturen ab  $300^\circ\text{C}$  in reinem Stickstoff und einer Reaktionstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  die Formation von Distickstoffmonoxid feststellen konnten (Zusammensetzung des Probegases: 1000 ppm NO, Rest  $\text{N}_2$ ).

Es muss aber in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass vor der Durchführung der Einspeicherungsexperimente durch Ausgasen in einem Temperaturbereich zwischen  $100$  und  $500^\circ\text{C}$  auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche zusätzliche Sauerstoff-Leerstellen erzeugt wurden, die für die Bildung der benötigten *cis*-Hyponitritspezies, die unter Abspaltung von Distickstoffmonoxid zerfallen eine entscheidende Rolle spielen. <sup>[106]</sup>

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben von Cerdioxid wurden nicht vorher ausgegast um Sauerstoff-Leerstellen zu erzeugen, was wahrscheinlich die Ursache dieses Widerspruchs ist. Was die Bildung von Stickstoffdioxid betrifft, so stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit denen von Martinez-Arias et al. überein.

Wenn man die relativen Intensitäten der Ramanbanden bei 732, 1048 und 1615  $\text{cm}^{-1}$ , also die Banden die stickstoffhaltigen Spezies zuzuordnen sind und die eingespeicherten Volumina an Stickstoffmonoxid, die durch die Auswertung der FTIR-Spektren bestimmt wurden, einander gegenüberstellt wie in Abb. 49 geschehen, so ist zu erkennen, dass deren zeitliche Verläufe kaum Übereinstimmungen zeigen.



**Abb. 49:** Gegenüberstellung der zeitlichen Verläufe der Ramanbanden, die von stickstoffhaltigen Spezies stammen, und der eingespeicherten Volumina an NO, die mit FTIR bestimmt wurden.

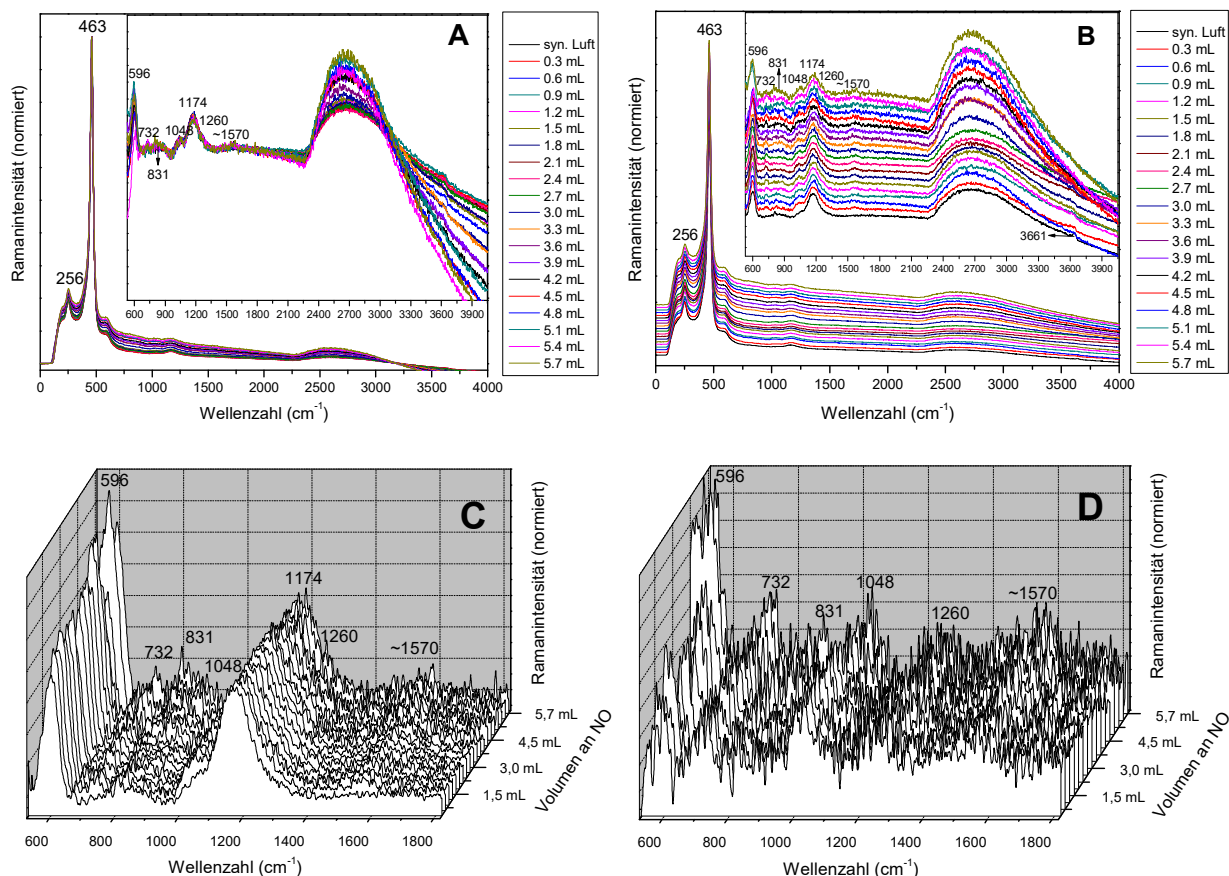
Die relativen Intensitäten der Ramanbanden zeigen zu Beginn der Einspeicherung einen sprunghaften Anstieg, aber schon nach vier Minuten ist dieser nur noch sehr gering und nach 20 Minuten nicht mehr feststellbar. Durch die Analyse der FTIR-Spektren der Gasphase kommt man hingegen zu der Feststellung, dass die Zunahme der eingespeicherten Menge an Stickstoffmonoxid kontinuierlich erfolgt wobei die größte Menge des NO am Anfang der Reaktion vom Cerdioxid aufgenommen wird, diese wird mit fortlaufender Reaktionsdauer immer geringer und schließlich Null.

Beim Vergleich der beiden spektroskopischen Analysemethoden muss immer berücksichtigt werden, dass mit der Ramanspektroskopie die Oberfläche eines Festkörpers untersucht wird und mit der FTIR-Spektroskopie eine Gasphase. Die Ergebnisse zeigen aber, dass die Versuchsanordnung die Untersuchungen ermöglicht für die sie aufgebaut wurde.

Mit der Ramanspektroskopie lassen sich die Veränderungen auf der Oberfläche der zu charakterisierenden Probe zeitaufgelöst und unter Arbeitsbedingungen verfolgen und mit der FTIR-Spektroskopie lässt sich ebenfalls zeitaufgelöst und unter Arbeitsbedingungen die Zusammensetzung der resultierenden Gasphase nach dem Durchfluss durch die Probe bestimmen, womit Aussagen über die Reaktivität (aus dem Probegas entfernte Menge an NO) und Selektivität (Bildung von  $\text{NO}_2$  und/oder  $\text{N}_2\text{O}$ ) des Speichermaterials gemacht werden können (*in situ* Spektroskopie, vergl. Abschnitt 2.5).

Als nächstes soll die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid bei einer Temperatur von 200°C untersucht werden. Dazu wurde eine CeO<sub>2</sub>-Probe verwendet, die unter den gleichen Bedingungen synthetisiert wurde wie die aus dem vorherigen Experiment. Das ist nötig, damit das Reaktionsverhalten bei den beiden Temperaturen (Raumtemperatur und 200°C) miteinander verglichen werden kann.

Die erhaltenen Ramanspektren sind in Abb. 50 gezeigt.

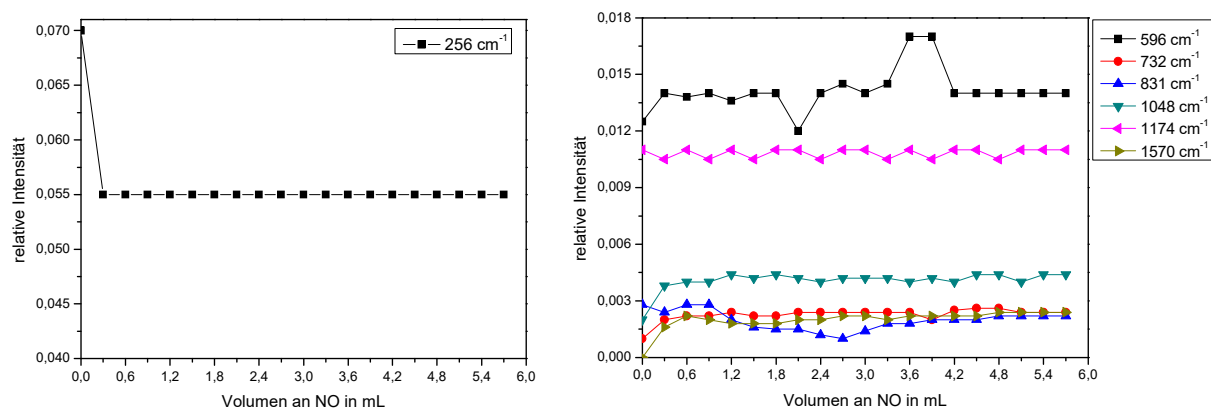


**Abb. 50:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid bei 200°C. Links oben in Abb. 50A sind die Spektren übereinandergelegt und rechts oben in Abb. 50B nach steigendem NO-Volumen gestapelt, dargestellt. Links unten in Abb. 50C befinden sich die 3D Darstellungen der Ramanspektren und rechts unten in Abb. 50D die Differenzspektren (vergl. Abb. 44).

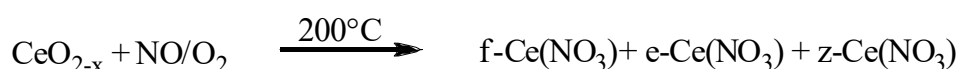
Findet die Reaktion zwischen NO und CeO<sub>2</sub> bei 200°C statt, so können folgende Beobachtungen gemacht werden:

Die Intensitäten der Banden bei 256 und 1174 cm<sup>-1</sup> nehmen zwar ab, aber in einem deutlich geringeren Umfang als wenn die Einspeicherung bei Raumtemperatur erfolgt. Die Hydroxylbande bei 3661 cm<sup>-1</sup> verschwindet unter diesen Bedingungen ebenfalls, sobald das Cerdioxid mit dem Stickstoffmonoxid in Berührung kommt, allerdings tritt diesmal keine neue Bande bei 3450 cm<sup>-1</sup> auf, woraus geschlossen werden kann, dass sich unter diesen Umständen keine

Hydroxylgruppen mehr auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche befinden. Die Peroxid-Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  zeigt im Verlauf der Einspeicherung eine Abnahme ihrer Intensität, die nach einem Durchfluss von etwa  $2,7\text{ mL NO}$  ihr Minimum erreicht. Danach steigt sie wieder an, erreicht aber bis zum Versuchsende, nach Durchfluss von  $5,7\text{ mL NO}$ , nicht mehr den Anfangswert. Die Ursache dafür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit darin, dass Peroxide durch Nitrate verdrängt werden und auf Cerdioxid bei  $200^\circ\text{C}$  eine beträchtlich geringere thermodynamische Stabilität haben als bei Raumtemperatur. <sup>[133]</sup> Die Intensität der Bande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  nimmt zu. Der Effekt ist aber wie bei den Banden bei  $256$  und  $1174\text{ cm}^{-1}$  geringfügiger. Die Nitrat-Banden bei  $732$ ,  $1048$  und  $1260\text{ cm}^{-1}$  treten wieder auf, was auch bei dieser Temperatur die Bildung von freiem und einzähnigem Nitrat anzeigt. Die Bande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  ist nicht erkennbar, statt dieser taucht eine breite Bande bei ca.  $1570\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Tatsache führt zu der Feststellung, dass bei  $200^\circ\text{C}$  neben freiem und einzähnigem Nitrat auch zweizähniges Nitrat entsteht, <sup>[147]</sup> aber kein verbrücktes wie dies bei Raumtemperatur der Fall ist.



**Abb. 51:** Die relativen Ramanintensitäten während der Reaktion von  $\text{NO}$  mit  $\text{CeO}_2$ .

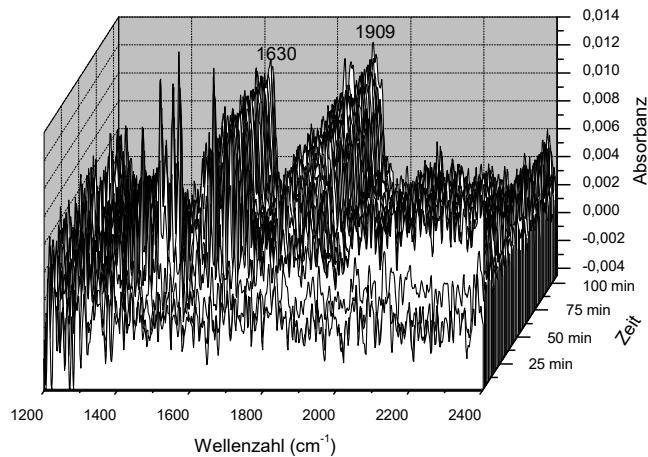


**Abb. 52:** Die bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid entstehenden Nitrate bei  $200^\circ\text{C}$  (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und z = zweizähniges Nitrat).

Der Vergleich zwischen den beiden Temperaturen bezüglich der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid, welches bei  $450^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, offenbart viele Gemeinsamkeiten, aber auch einige Unterschiede. So lassen sich am Cerdioxid selbst bei beiden Experimenten die gleichen Veränderungen beobachten, nämlich die Erhöhung der Symmetrie des  $\text{CeO}_2$ -Gitters <sup>[137]</sup> und der Anstieg an intrinsischen Frenkel-Defekten. <sup>[135]</sup> Diese Effekte sind bei  $200^\circ\text{C}$  allerdings deutlich geringer ausgeprägt als wie bei Raumtemperatur. Weitere Gemeinsamkeiten sind das Verschwinden der Oberflächen-Hydroxylgruppen <sup>[142]</sup> und die Bildung von freiem und einzähnigem Nitrat. <sup>[140,146]</sup> Demgegenüber stehen als Unterschiede, dass

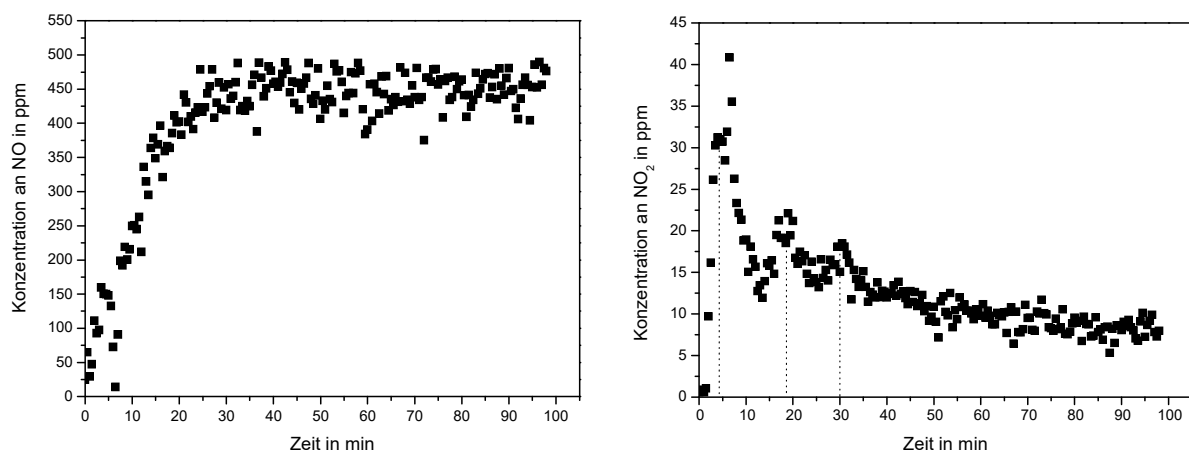
bei 200°C keine Cerhydroxid-Mikrophase entsteht und nicht verbrücktes, sondern zweizähni-  
ges Nitrat gebildet wird. <sup>[147]</sup>

Ergänzend zu den Ramanspektren der CeO<sub>2</sub>-Probe sollen jetzt die FTIR-Spektren der resultie-  
renden Gasphase betrachtet werden (s. Abb. 53).



**Abb. 53:** Die Gasphase nach Durchfluss durch CeO<sub>2</sub> analysiert mit FTIR-Spektroskopie.

Die FTIR-Spektren zeigen, dass die Gasphase nach dem Fluss durch das Cerdioxid nicht nur aus den verwendeten Gasen besteht, sondern auch aus Stickstoffdioxid. In Abb. 54 sind die Konzentrationen der beiden Gase im Gasstrom in Abhängigkeit ihrer zeitlichen Entwicklung dargestellt.



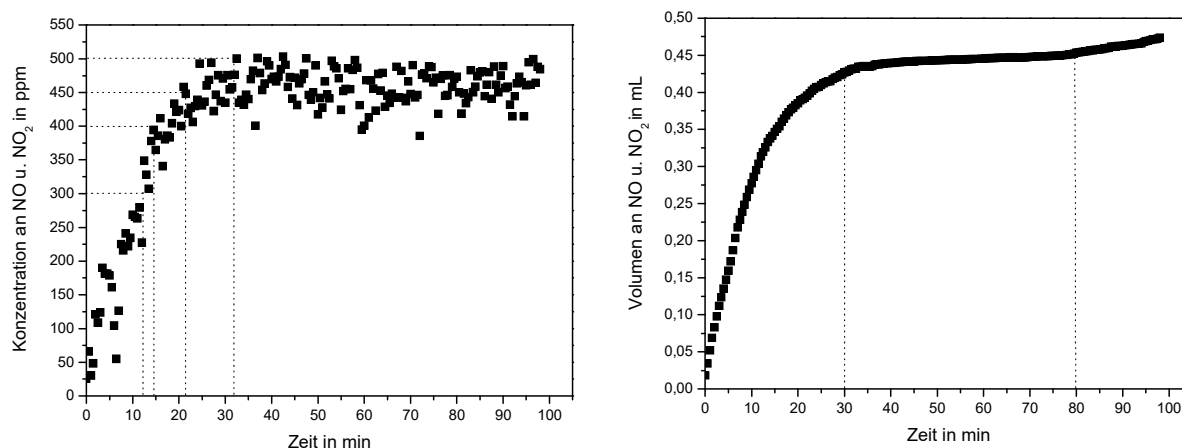
**Abb. 54:** Die Konzentrationen von NO (links) und NO<sub>2</sub> (rechts) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Die NO-Konzentration steigt steil an und bleibt nach ungefähr einer halben Stunde für den Rest der Versuchsdauer bei 485-490 ppm konstant, was zeigt, dass die Speicherkapazität der Substanz nach dieser Zeit bereits erschöpft ist.

Die NO<sub>2</sub>-Konzentration steigt kurz nach Beginn der Reaktion sprunghaft an, erreicht nach sieben Minuten ihr Maximum bei ca. 41 ppm und fällt dann bis auf 12 ppm wieder ab. Danach zeigt sie noch zweimal einen Anstieg bei etwa 18 Minuten und 30 Minuten, erreicht aber

bei weitem nicht mehr ihren Maximalwert. Nach gut 40 Minuten pendelt sich die Konzentration um einen Wert bei 10 ppm ein.

In Abb. 55 ist sowohl die Summe der Konzentrationen der beiden Stickstoffoxide gegen die Zeit aufgetragen, als auch deren Gesamtvolumen, das vom Cerdioxid aufgenommen wurde.



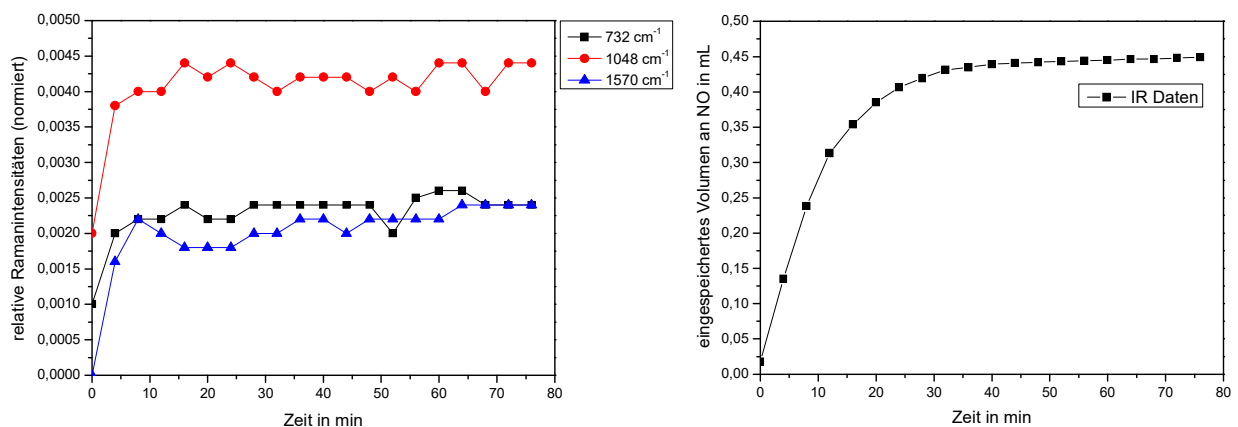
**Abb. 55:** Die addierten Konzentrationen (links) und Volumina (rechts) der Stickstoffoxide.

Aus den Abbildungen 54 und 55 geht hervor, dass die Einspeicherung von NO in die CeO<sub>2</sub>-Probe bei 200°C nach etwa 30 Minuten beendet ist und kein weiteres Stickstoffoxid mehr aus dem Gasstrom entfernt wird. Das Volumen an Stickstoffoxid, das zu diesem Zeitpunkt in das Cerdioxid eingespeichert wurde betrug ca. 0,43 mL. Um aber die FTIR-Daten aus den beiden Experimenten direkt miteinander vergleichen zu können muss das Volumen von NO betrachtet werden, dass nach einer Reaktionszeit von 80 Minuten in CeO<sub>2</sub> eingespeichert wurde. Dieses Volumen beträgt ca. 0,47 mL. Wird zur Umrechnung in die Masse wieder die Dichte von NO angesetzt (der Gasstrom besteht ja fast ausschließlich aus NO und sehr wenig NO<sub>2</sub>), so erhält man eine Masse an Stickstoffoxid von 0,63 mg. In Bezug zu den verwendeten 541 mg Cerdioxid sind das 0,12%. Vergleicht man die FTIR-Spektren der beiden Experimente fallen einige markante Unterschiede auf. Erfolgt die Einspeicherung bei Raumtemperatur dauert es bis zu 80 Minuten bis die Kapazität des Speichermaterials erschöpft ist und es kein weiteres Stickstoffoxid mehr aufnehmen kann, bei 200°C ist dies schon nach 30 Minuten der Fall, also nach weniger als die Hälfte der Zeit. Der gleiche Trend findet sich auch bei der eingespeicherten Menge an Stickstoffoxid wieder mit 0,95 mL (1,27 mg = 0,24%) bei Raumtemperatur gegenüber 0,47 mL (0,63 mg = 0,12%) bei 200°C, was die halbe Menge darstellt. Es wird also von der Speichersubstanz bei 200°C in weniger als die Hälfte der Zeit gerade einmal die Hälfte der Menge an Stickstoffoxid aufgenommen als wie bei Raumtemperatur. Ein weiterer Unterschied ist die gemessene Konzentration an Stickstoffdioxid, die bei 200°C Werte bis zu 40 ppm erreichte, bei Raumtemperatur jedoch nur in Spuren nachgewiesen wurde. Ein mögli-

cher Grund dafür ist in der Kinetik der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> mittels O<sub>2</sub> zu suchen. Grundsätzlich ist Stickstoffmonoxid in Gegenwart von Sauerstoff thermodynamisch labil gegenüber der Oxidation zu Stickstoffdioxid, die Reaktion ist aber äußerst langsam.<sup>[149]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Raumtemperatur offensichtlich so gering, dass bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 mL/min Stickstoffdioxid im Gasstrom nur in Spuren nachweisbar ist. Bei 200°C verläuft die Oxidation schneller und es kann eine größere Menge an NO<sub>2</sub> im Abgas detektiert werden.

Als Gemeinsamkeiten bleibt festzuhalten, dass es mit Cerdioxid möglich ist Stickstoffmonoxid sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 200°C einzuspeichern (wenn auch in unterschiedlichen Mengen) und dass bei diesem Einspeicherungsvorgang zwar Stickstoffdioxid entsteht (ebenfalls in unterschiedlichen Mengen), aber kein Distickstoffmonoxid.

In Abb. 56 sind wieder die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die von stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten stammen, den eingespeicherten Volumina von NO gegenübergestellt.



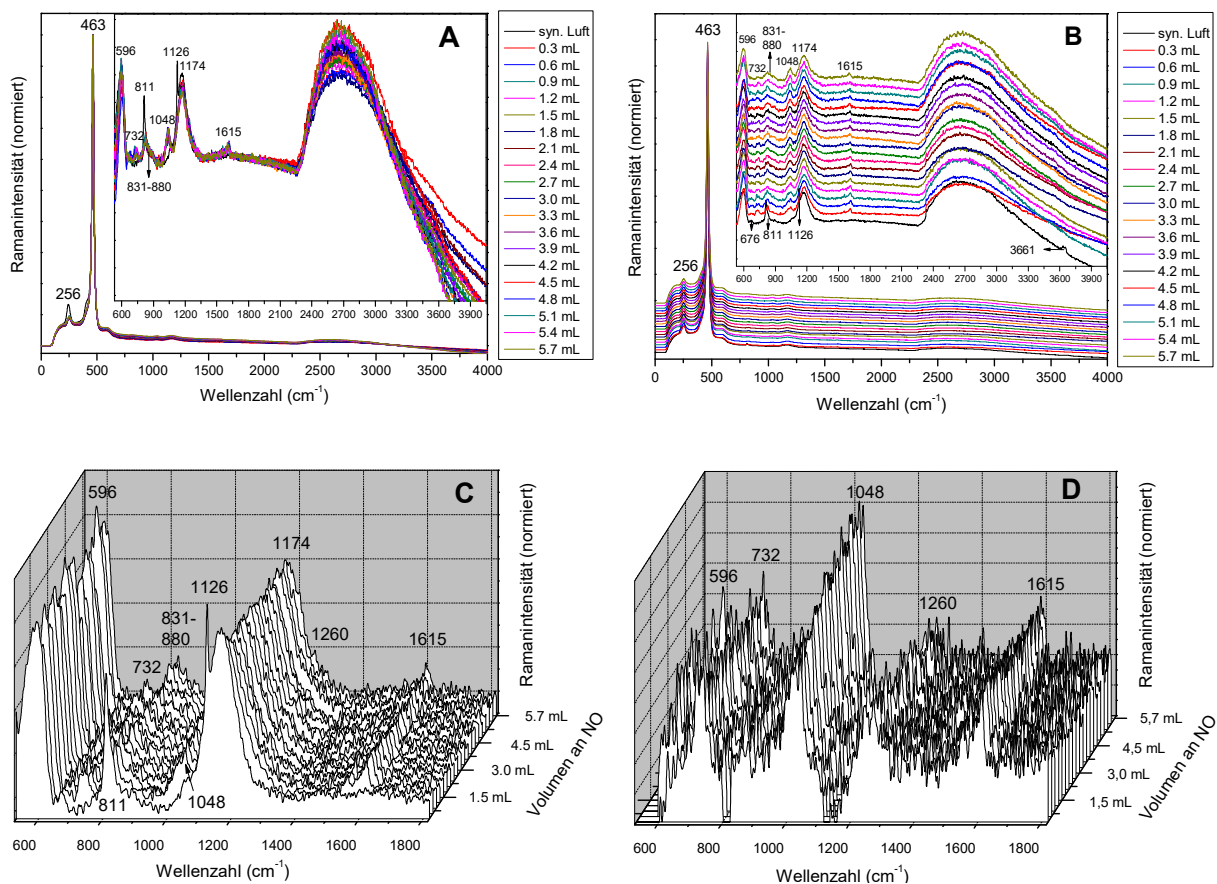
**Abb. 56:** Entwicklung der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei 732, 1048 und 1570 cm<sup>-1</sup> und der vom Cerdioxid aufgenommenen Menge an Stickstoffmonoxid.

Die Beobachtungen, die bei einer Reaktionstemperatur von 200°C gemacht wurden ähneln stark denen die sich auch machen ließen, wenn die Einspeicherung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Zu Beginn der Reaktion ist ein sprunghafter Anstieg der relativen Ramanintensitäten zu verzeichnen, der nach vier Minuten nur noch sehr gering und nach knapp 16 Minuten nicht mehr vorhanden ist. Die Menge an eingespeichertem Stickstoffmonoxid ist am Anfang der Einspeicherung am größten, wird während der Reaktion weniger und nach gut einer halben Stunde wird von der Speichersubstanz kein NO mehr aus dem Gasstrom entfernt, so dass sich das eingespeicherte Volumen an NO nicht mehr ändert. Durch die Tatsache, dass die Einspeicherung bereits nach etwa 30 Minuten beendet war zeigen die Verläufe der Ramanintensitäten und der eingespeicherten Volumina bei 200°C eine größere Übereinstimmung als bei Raumtemperatur.



## 4.2.2 Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 600°C

Die Einspeicherung von NO soll noch mal bei Raumtemperatur und bei 200°C untersucht werden. Diesmal aber an einer CeO<sub>2</sub>-Probe, die nicht bei 450°C, sondern bei 600°C, hergestellt wurde. Die aufgenommenen Ramanspektren für die Einspeicherung bei Raumtemperatur sind in Abb. 57 präsentiert.

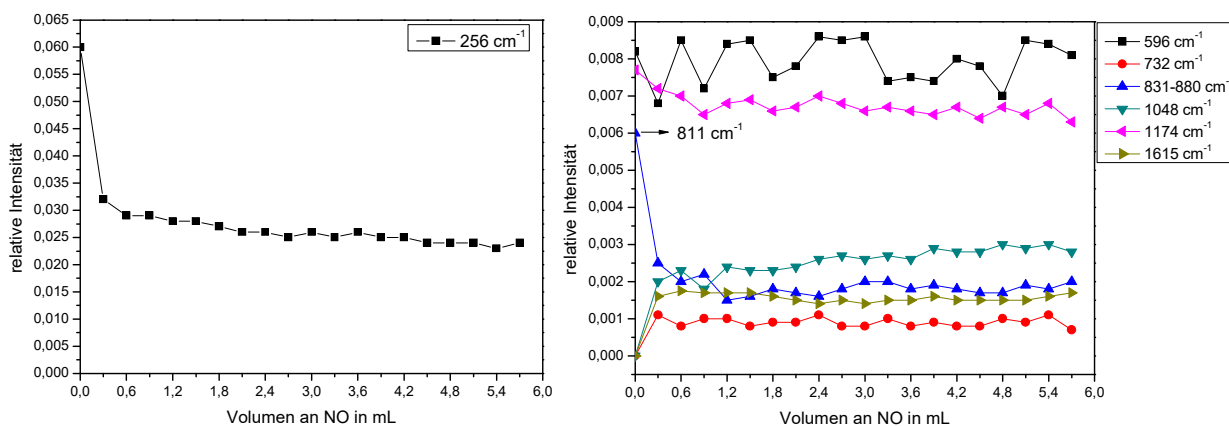


**Abb. 57:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der NO-Einspeicherung bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 600°C hergestellt wurde. In Abb. 57A sind sie übereinandergelagert, in Abb. 57B nach steigendem Volumen gestapelt, in Abb. 57C ist die 3D Ansicht und in Abb. 57D sind die Differenzspektren.

Die Veränderungen an den vorhandenen Banden, und die Banden, die nach der Exposition des Stickstoffmonoxids auf das Cerdioxid auftreten, sind denen aus der ersten Einspeicherung bei Raumtemperatur sehr ähnlich. So kommen die gleichen Banden bei 732, 1048, 1260 und 1615 cm<sup>-1</sup> zum Vorschein, die freiem, einzähnigem und verbrücktem Nitrat zugeordnet wurden. Ebenfalls identisch sind die Abnahmen der Intensitäten der Banden bei 256 u. 1174 cm<sup>-1</sup>. Bei der Bande der Phononenschwingung 2. Ordnung (1174 cm<sup>-1</sup>) kann dies mit der Erhöhung der Symmetrie des CeO<sub>2</sub>-Gitters erklärt werden. Bei der anderen Bande bei 256 cm<sup>-1</sup> kann dies nicht sicher gesagt werden, aber die Tatsache, dass die Bande bei 3661 cm<sup>-1</sup>, die die An-

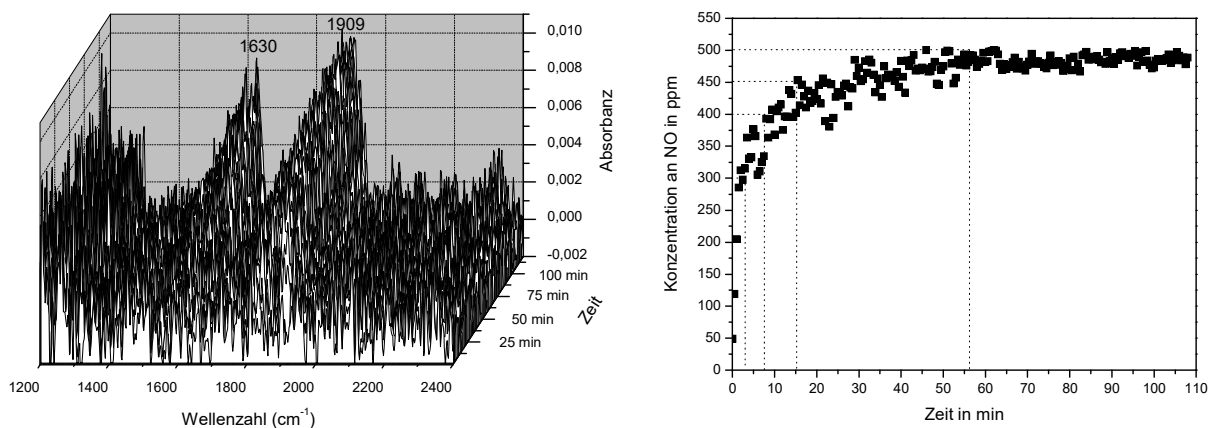
wesenheit von Hydroxylgruppen auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche belegt, verschwindet und die Bande bei  $3540\text{ cm}^{-1}$  auch nach dem Durchfluss von Stickstoffmonoxid nicht erkennbar ist deutet in diesem Fall darauf hin, dass sie ebenfalls die Symmetrienerhöhung des  $\text{CeO}_2$ -Gitters anzeigt. Dieses Verhalten entspricht auf den ersten Blick dem des bei  $450^\circ\text{C}$  synthetisierten Cerdioxids, allerdings bei einer Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  und nicht Raumtemperatur. Die relative Intensität der Defektbande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  schwankt während der Reaktion in einem Wertebereich von 0,0069 bis 0,0086. Ein eindeutiger Trend, ob deren relative Intensität im Verlauf der Einspeicherung zunimmt oder abnimmt lässt sich somit nicht erkennen.

Im Bereich, in dem die Peroxid-Banden auftreten, sind einige Veränderungen zu beobachten. So zeigt das Spektrum, das nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft aufgenommen wurde, eine scharfe Bande bei  $811\text{ cm}^{-1}$ , die von einer Peroxid-Spezies stammt.<sup>[133]</sup> Sie verschwindet aber, sobald das Cerdioxid mit dem Stickstoffmonoxid in Kontakt kommt. Anstelle dieser kommt im Laufe der Einspeicherung eine breite Bande zum Vorschein, die im Raman-spektrum einen Bereich von ca.  $831$  bis  $880\text{ cm}^{-1}$  umfasst. Es handelt sich hier um eine Bande, die durch den Beitrag von drei Banden zusammensetzt ist. Diese drei Banden liegen bei  $831$ ,  $860$  und  $874\text{ cm}^{-1}$  und gehören zu Peroxid-Spezies, die auf Defekten der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche adsorbiert sind, welche einen steigenden Grad an Agglomeration haben.<sup>[133]</sup> Die Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  wird z.B. einem Peroxid zugeordnet, das auf isolierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten adsorbiert ist, diejenige bei  $874\text{ cm}^{-1}$  hingegen einem Peroxid, dessen Adsorption an dreieckig angeordneten, stark aggregierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten stattgefunden hat (vergl. Abschnitt 4.1.1, 4.1.2 u. 4.1.3).<sup>[133]</sup> Die neu aufgetretene Bande bei  $1126\text{ cm}^{-1}$ , die wie die Bande bei  $811\text{ cm}^{-1}$  nach dem Einfluss von Stickstoffmonoxid verschwindet, stammt von einer Superoxid-Spezies. Diese Spezies ist thermisch labil und zersetzt sich bereits bei nur geringfügig erhöhter Temperatur.<sup>[133]</sup> Die Verläufe der relativen Intensitäten sind in Abb. 58 zu sehen, die ablaufenden Prozesse entsprechen denen in Abb. 46.



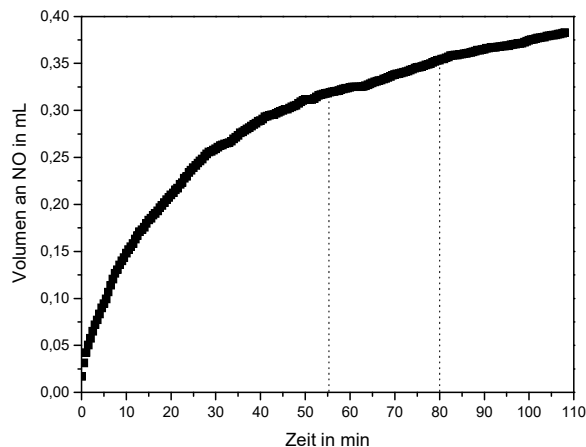
**Abb. 58:** Die Änderung der relativen Ramanintensitäten durch die Einwirkung von NO auf  $\text{CeO}_2$ .

Um nicht nur die entstandenen Adsorbate, sondern auch die Speicherkapazität der beiden  $\text{CeO}_2$ -Proben miteinander vergleichen zu können, sollen die FTIR-Spektren der Gasphase herangezogen werden (Abb. 59).



**Abb. 59:** Gasphasen-FTIR-Spektren (links) und die Konzentration von NO in dieser (rechts).

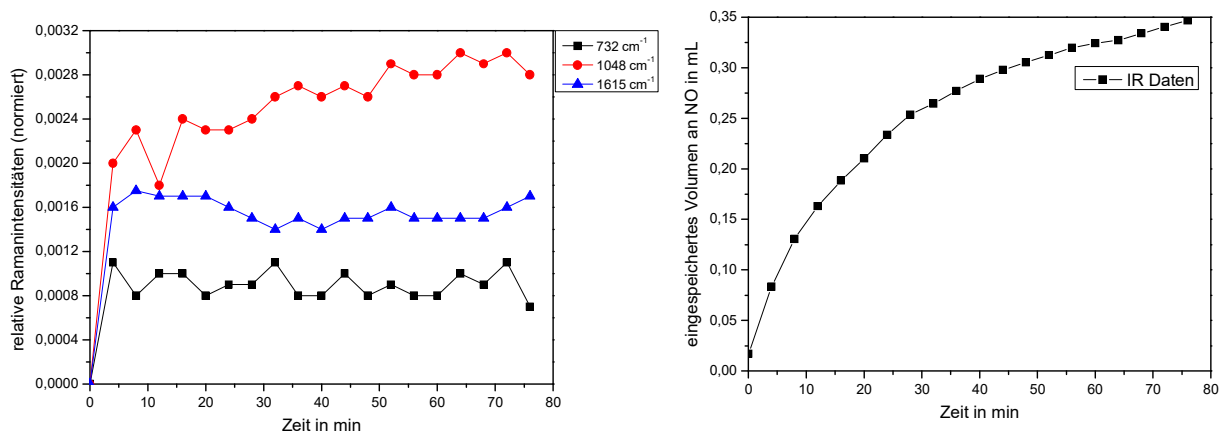
Durch die Analyse der FTIR-Spektren sieht man, dass die Konzentration an Stickstoffmonoxid im Abgasstrom schnell ansteigt. Nach nur vier Messungen, was einer Zeitspanne von zwei Minuten entspricht, beträgt diese bereits über 275 ppm und damit schon mehr als die Hälfte der eingesetzten Konzentration von 500 ppm. Danach steigt die Menge an NO im Gasstrom deutlich langsamer an bis sie schließlich nach etwa 55 Minuten wieder 500 ppm erreicht. Welches Gasvolumen letztendlich eingespeichert wurde, kann Abb. 60 entnommen werden.



**Abb. 60:** Das von der  $\text{CeO}_2$ -Probe eingespeicherte Volumen an Stickstoffmonoxid.

In der obigen Abbildung ist zu sehen, dass das eingespeicherte Volumen von Stickstoffmonoxid nach den 55 Minuten in etwa 0,32 mL und nach 80 Minuten 0,35 mL beträgt, was einer Masse von 0,47 mg entspricht. Für dieses Experiment wurden 536 mg Cerdioxid eingewogen. Setzt man nun die Masse des Stickstoffmonoxids von 0,47 mg in Relation zur eingewogenen Masse an Cerdioxid von 536 mg, so ergibt sich ein Verhältnis von 0,09%. Das ist weniger als

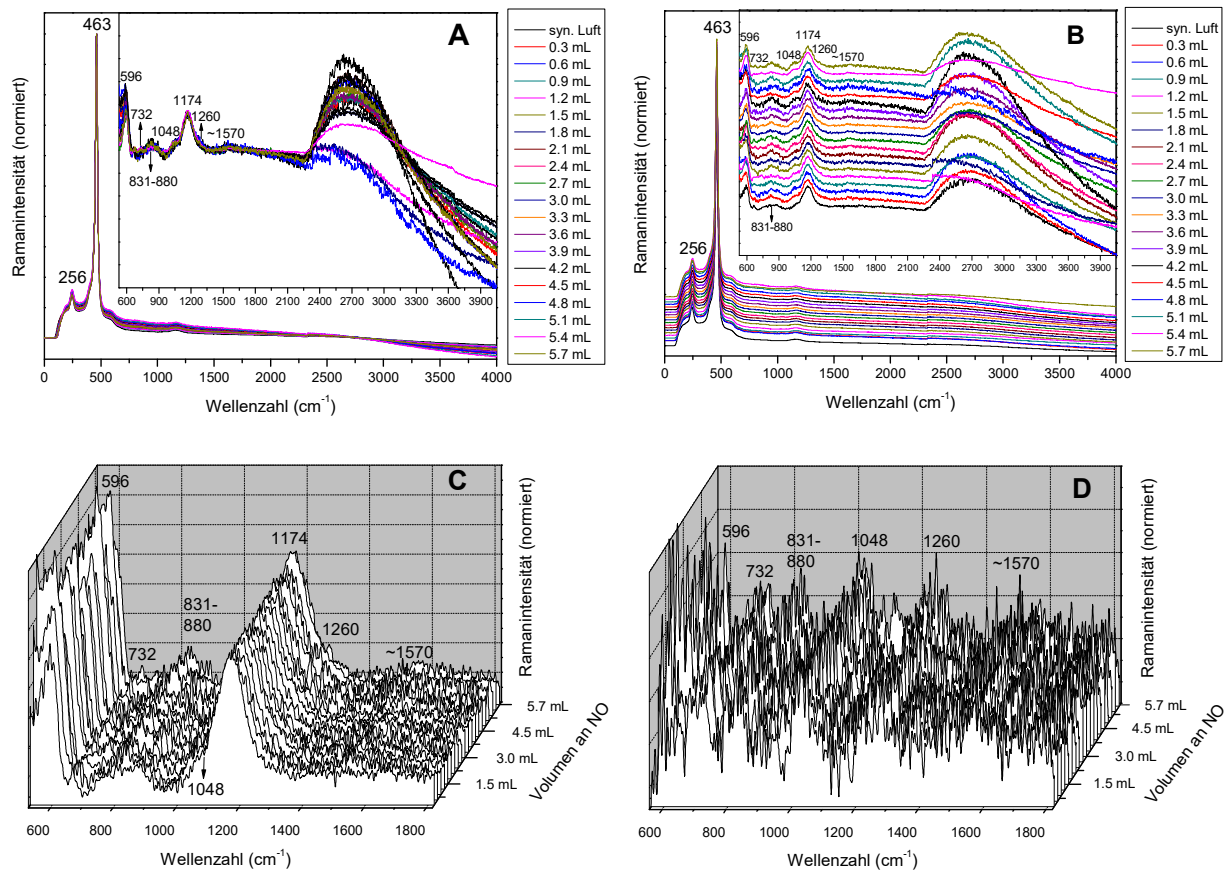
die Hälfte der Masse an Stickstoffmonoxid, die von der bei 450°C synthetisierten CeO<sub>2</sub>-Probe bei Raumtemperatur eingespeichert wurde. Offenbar hat die Abnahme der spezifischen Oberfläche (diese beträgt bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 450°C auf 600°C 27%) einen entsprechenden Einfluss auf die Speicherkapazität des Cerdioxids, womöglich aufgrund des Einbruchs an verfügbaren Oberflächendefekten. Beiden CeO<sub>2</sub>-Proben gemeinsam ist aber, dass die Entstehung von Stickstoffdioxid nur in Spuren (<5 ppm) beobachtet werden konnte und die von Distickstoffmonoxid überhaupt nicht, sofern die Einspeicherung des Stickstoffmonoxids bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Durch die Gegenüberstellung der relativen Intensitäten der Ramanbanden und der eingespeicherten Volumina an NO (Abb. 61) ist zu erkennen, dass deren zeitliche Verläufe bei beiden CeO<sub>2</sub>-Proben (Kalzinierungstemperatur 450°C bzw. 600°C) nahezu identisch sind.



**Abb. 61:** Die zeitlichen Verläufe der Ramanbanden bei 732, 1048 und 1615 cm<sup>-1</sup> und der eingespeicherten Volumina an NO.

Für eine genauere Betrachtung des Reaktionsverhaltens von Stickstoffmonoxid mit Cerdioxid, das durch Kalzinierung bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurde, sei auf den Abschnitt 4.2.5 verwiesen.

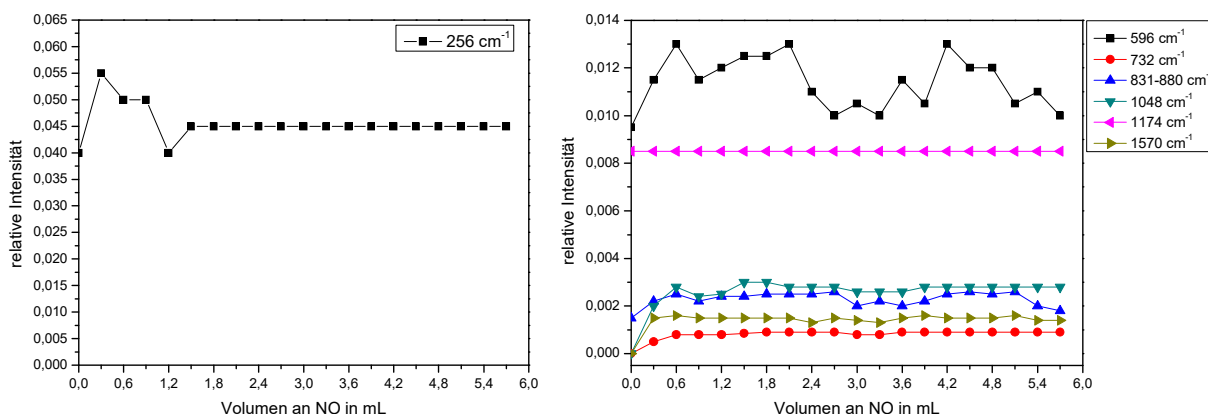
Um zu überprüfen, was für Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden CeO<sub>2</sub>-Proben bei einer höheren Reaktionstemperatur auftreten, wurde die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid bei 200°C in ebenfalls bei 600°C hergestelltem Cerdioxid durchgeführt. Natürlich sollte auch untersucht werden, ob die Erhöhung der Temperatur einen Einfluss auf das Speicherverhalten der Substanz hat. Die erhaltenen Ramanspektren befinden sich in Abb. 62.



**Abb. 62:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> bei 200°C. Links oben sind die Spektren übereinandergelegt (Abb. 62A), dann gestapelt (Abb. 62B), links unten die 3D Ansicht (Abb. 62C) und schließlich die Differenzspektren (Abb. 62D).

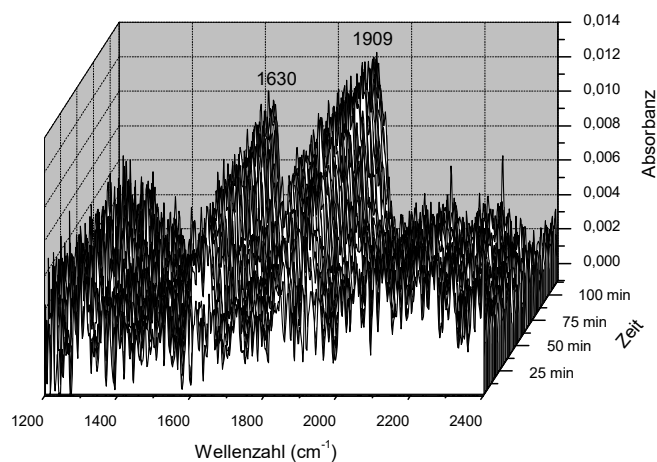
Diese zeigen vor allem Gemeinsamkeiten mit der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in demselben Material bei Raumtemperatur und mit der Einspeicherung, die bei 200°C in einer Probe von Cerdioxid durchgeführt wurde, welche durch Kalzinierung bei 450°C entstand. So ist aus den Ramanspektren zu entnehmen, dass sich sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 200°C durch die Einwirkung von NO an der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche die gleichen Peroxid-Spezies bilden, was durch die breite Bande im Bereich von 831-880 cm<sup>-1</sup> angezeigt wird. Die Bande bei 1615 cm<sup>-1</sup> tritt nicht mehr auf, dafür aber die Bande bei etwa 1570 cm<sup>-1</sup>, die zu zweizähmigem Nitrat gehört. Diese Beobachtung konnte schon bei der bei 450°C synthetisierten CeO<sub>2</sub>-Probe gemacht werden, auch hier formierte sich bei einer Versuchstemperatur von 200°C ebenfalls zweizähliges und nicht verbrücktes Nitrat, wie dies bei Raumtemperatur der Fall war. Die anderen Nitrat-Banden bei 732, 1048 und 1260 cm<sup>-1</sup> waren ebenfalls wieder zu sehen. Die Phononenbande bei 1174 cm<sup>-1</sup> weist diesmal keine Veränderungen bezüglich ihrer Intensität auf. Die Bande bei 256 cm<sup>-1</sup> hingegen zeigt bei Reaktionsbeginn einen Anstieg ihrer relativen Intensität, mit der Zeit nimmt diese aber wieder ab und verändert sich nach 20 Minuten nicht mehr. Bei der Defektbande bei 596 cm<sup>-1</sup> lässt sich feststellen, dass ihre relative Intensität, trotz Schwankungen während des Einspeicherungsvorgangs, insgesamt zunimmt

und damit auch die Anzahl an intrinsischen Frenkel-Defekten. Eine Bande im Bereich von adsorbierten Oberflächen-Hydroxylgruppen, also bei ca.  $3660\text{ cm}^{-1}$  konnte nicht mehr detektiert werden. Entweder befinden sich unter diesen Bedingungen keine Hydroxylgruppen mehr auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche oder deren Menge ist so gering, dass kein sichtbares Ramansignal hervorgerufen wird.



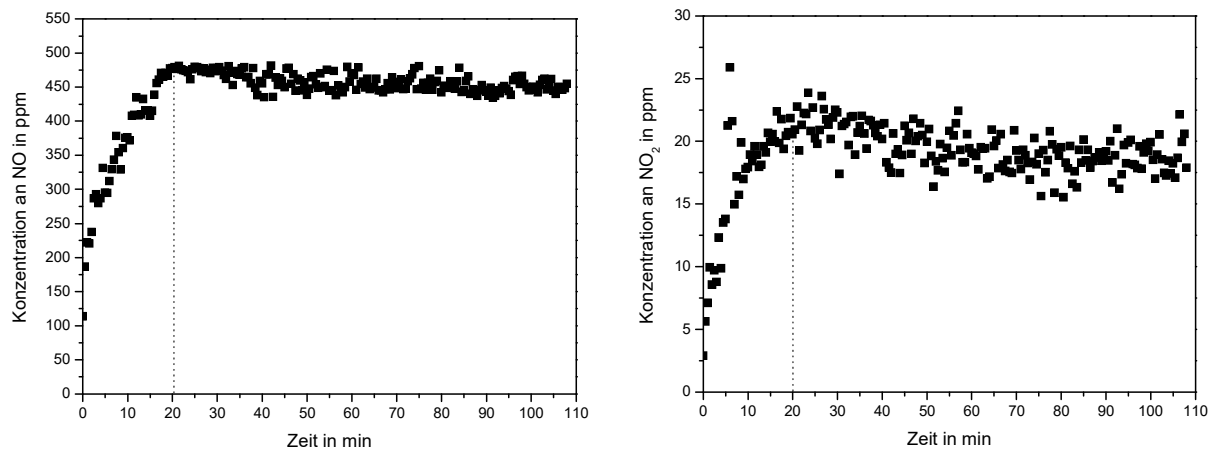
**Abb. 63:** Die relativen Ramanintensitäten während der NO-Einspeicherung in  $\text{CeO}_2$ .

Um nun festzustellen ob bzw. in welchem Umfang sich die Speicherkapazität vom Cerdioxid für Stickstoffmonoxid verändert hat, wurden die FTIR-Spektren der resultierenden Gasphase ausgewertet (s. Abb. 64).



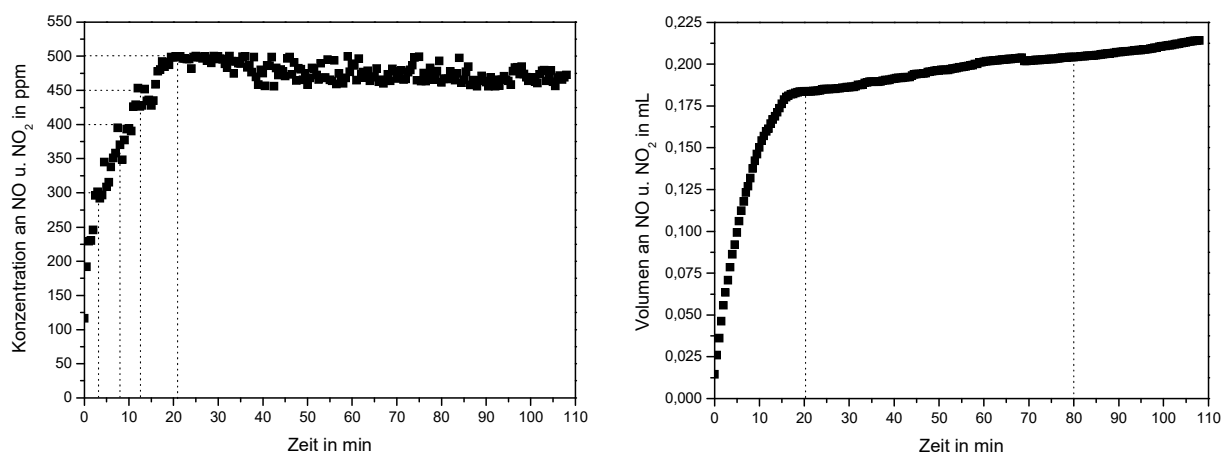
**Abb. 64:** Die FTIR-Spektren des Abgases.

Wie schon bei der letzten Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid bei  $200^\circ\text{C}$  beobachtet werden konnte, enthält die resultierende Gasphase auch diesmal eine größere Menge an Stickstoffdioxid, und nicht nur Spuren wie dies bei Raumtemperatur der Fall war (vergl. Abschnitt 4.2.1). Abb. 65 zeigt den Konzentrationsverlauf der beiden Gase mit fortlaufender Reaktionsdauer.



**Abb. 65:** Die Konzentrationsverläufe von Stickstoffmonoxid (links) und Stickstoffdioxid (rechts).

Betrachtet man die Konzentrationsverläufe der beiden Stickstoffoxide, so fällt auf, dass deren zeitliche Entwicklung nahezu identisch ist. Sowohl der Anteil von Stickstoffmonoxid, als auch von Stickstoffdioxid steigt am Anfang der Einspeicherung in Cerdioxid steil an und bleibt nach etwa 20 Minuten weitestgehend konstant. Diese Tatsache impliziert, dass die Speicherkapazität des Materials nach diesem Zeitraum erschöpft und der thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen NO und NO<sub>2</sub> erreicht ist. Die addierten Stickstoffoxidkonzentrationen, und die vom Cerdioxid eingespeicherten Stickstoffoxidvolumina sind in Abb. 66 abgebildet.



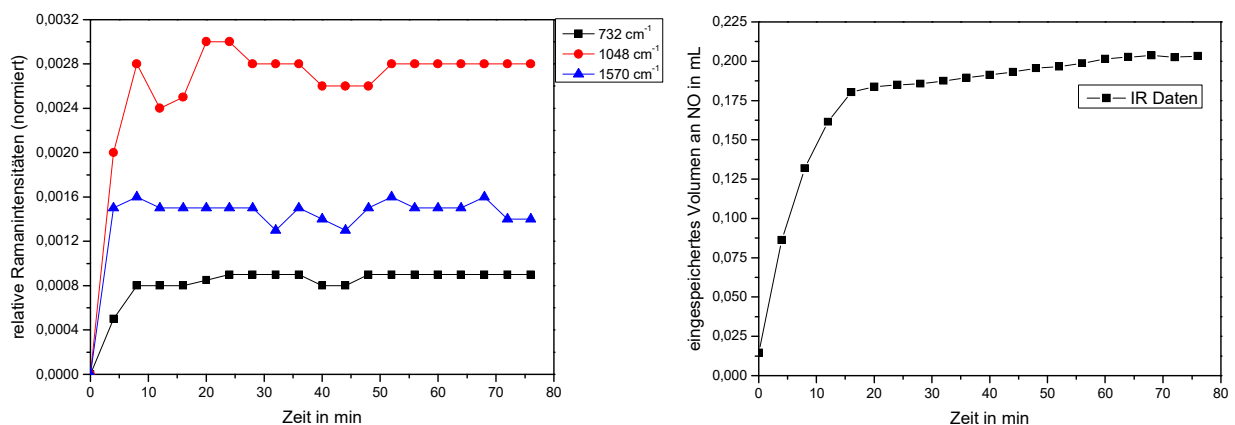
**Abb. 66:** Die Konzentrationen von NO und NO<sub>2</sub> (links) sowie deren Volumina (rechts).

Die Abbildung 66 zeigt, dass die CeO<sub>2</sub>-Probe nach gut 20 Minuten keine Stickstoffoxide mehr einspeichert. In diesem Zeitraum wurde von dem Cerdioxid ein Volumen von 0,18 mL an Stickstoffoxid aufgenommen. Eine Stunde später, also nach 80 Minuten, war es ein Gasvolumen von 0,20 mL was einer Masse von 0,27 mg entspricht (vorausgesetzt es wird die Dichte von NO bei der Umrechnung zugrunde gelegt). Bei einer eingesetzten Masse von 509 mg Cerdioxid erhält man einen Wert für das Massenverhältnis von 0,05%. Der Trend, der schon



bei der  $\text{CeO}_2$ -Probe, die bei  $450^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, beobachtet werden konnte, setzt sich bei einer Kalziniertemperatur von  $600^\circ\text{C}$  fort. So reduziert sich die Speicherkapazität bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf  $200^\circ\text{C}$  um nahezu die Hälfte und auch die Zeit, die nötig ist, um die Speicherkapazität auszuschöpfen verringert sich um fast den gleichen Faktor.

In Abb. 67 wurden die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die durch die während der Einspeicherung an der Oberfläche des Cerdioxids gebildeten stickstoffhaltigen Spezies verursacht wurden erneut den eingespeicherten Volumina an Stickstoffmonoxid gegenübergestellt.



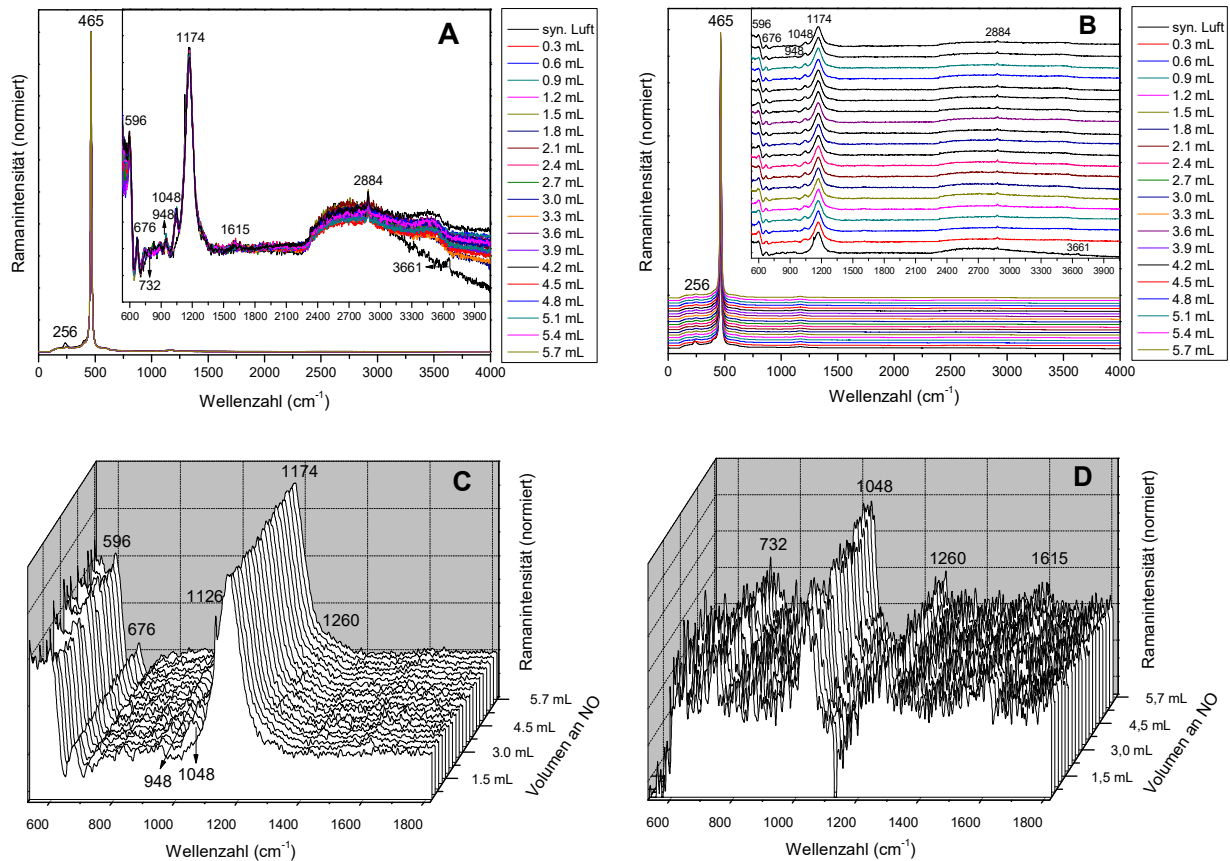
**Abb. 67:** Die Veränderungen der relativen Ramanintensitäten (Banden bei 732, 1048 und  $1570\text{ cm}^{-1}$ ) und der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid in mL.

Vergleicht man die Verläufe der relativen Ramanintensitäten und der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid in Abb. 67 mit denen der drei vorherigen Experimente (Abb. 49, 56 und 61), so ist festzustellen, dass die größte Ähnlichkeit mit den Verläufen in Abb. 56 besteht, also als die Reaktionstemperatur ebenfalls  $200^\circ\text{C}$  betrug. Die gleiche Beobachtung lässt sich auch bei den Abb. 49 und 61 machen wo die Einspeicherung des NO jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, dort ist die Ähnlichkeit am größten. Es ist demnach auffällig, dass die meisten Gemeinsamkeiten dann auftraten, wenn die Temperatur bei der die Einspeicherung erfolgte identisch war und nicht die Kalziniertemperatur der  $\text{CeO}_2$ -Probe.



### 4.2.3 Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 750°C

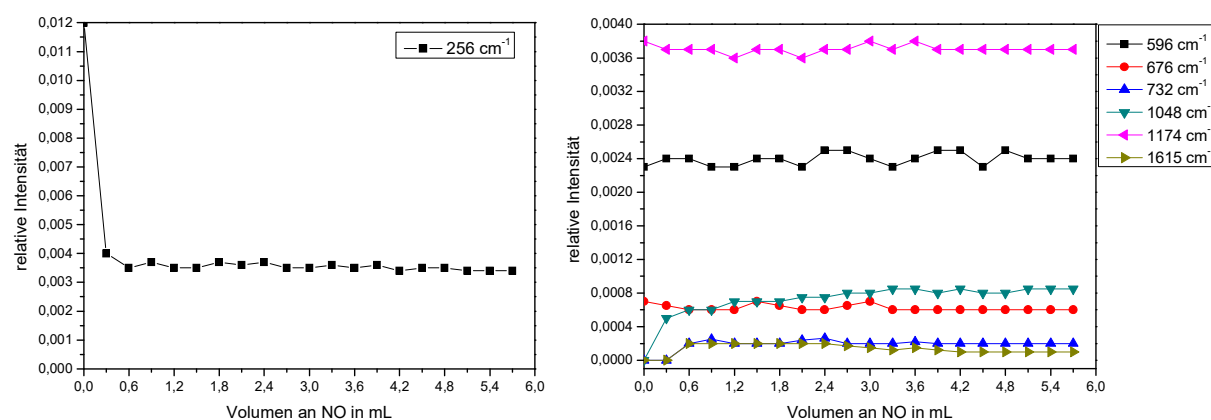
Das weitere Vorgehen in Bezug auf die Untersuchung des Einspeicherungsverhaltens von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid in Abhängigkeit von dessen Kalzinertemperatur bestand darin, nun CeO<sub>2</sub>-Proben zu verwenden, die aus Cer(III)nitrat-Hexahydrat bei 750°C hergestellt wurden. Die Reaktionstemperaturen betrugen systematisch wieder 200°C und Raumtemperatur. Die Ramanspektren für die Einspeicherung von NO bei Raumtemperatur sehen folgendermaßen aus (Abb. 68):



**Abb. 68:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 750°C hergestellt wurde in gewohnter Anordnung (Abb. 68A übereinander, Abb. 68B nach steigendem Volumen, Abb. 68C 3D Ansicht und Abb. 68D die Differenzspektren).

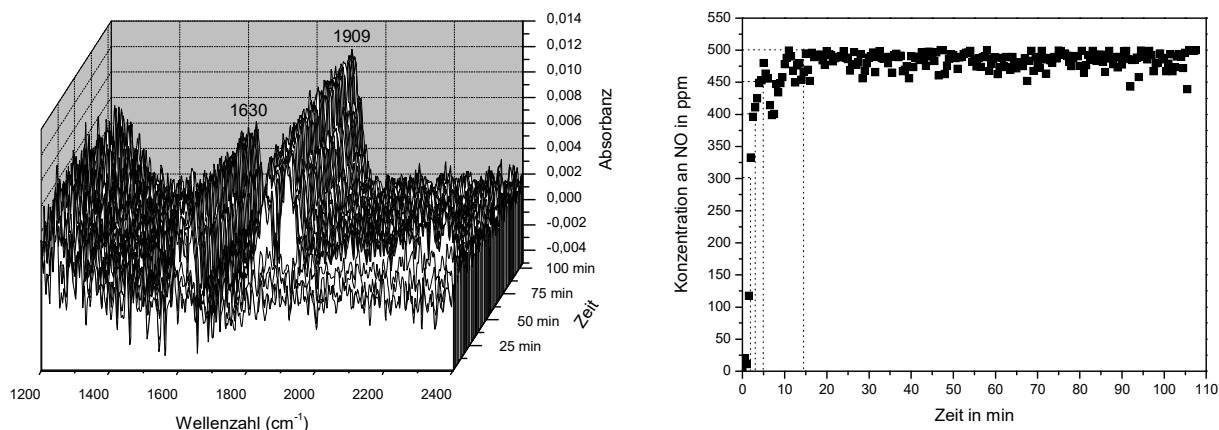
Die Banden der longitudinal optischen Mode 2. Ordnung bei 676 und 1174 cm<sup>-1</sup> zeigen durch den Einfluss des Stickstoffmonoxids keine merkliche Veränderung ihrer Intensität. Genauso verhält es sich auch mit der Defektbande bei 596 cm<sup>-1</sup>. Nur die Bande bei 256 cm<sup>-1</sup> erfährt eine Abnahme ihrer Intensität, sobald die CeO<sub>2</sub>-Probe mit dem NO in Berührung kommt, danach sind allerdings auch bei andauernder Gasexposition keine weiteren Veränderungen an dieser mehr feststellbar. Die F<sub>2g</sub>-Vibrationsmode befindet sich in den Ramanspektren nicht mehr bei 463 cm<sup>-1</sup>, sondern bei 465 cm<sup>-1</sup>, also um 2 cm<sup>-1</sup> geringfügig nach höheren Wellen-

zahlen verschoben. Wie in Abschnitt 4.1.3 aber bereits erwähnt, ist dies ein bekannter Effekt, der von der Zunahme der Kristallitgrößen im Cerdioxid herrührt, die durch die hohe Kalzinertemperatur von 750°C verursacht wird. Die Reaktionsprodukte, die entstehen, sind die gleichen wie bei den beiden vorherigen Einspeicherungsexperimenten von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid bei Raumtemperatur, nämlich freies Nitrat, nachgewiesen durch die Biegeschwingung bei  $732\text{ cm}^{-1}$  und der Streckschwingung bei  $1048\text{ cm}^{-1}$ , einzähniges Nitrat (Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$ ) und verbrücktes Nitrat (Bande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$ ). Die Intensitäten der Nitrat-Banden sind gering, vor allem bei den Banden, die nicht vom freien Nitrat herrühren. So ist die Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  nur noch als kleine Schulter der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen und die Bande des verbrückten Nitrats bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  wird erst im Differenzspektrum sichtbar. Entsprechend dieser Tatsachen scheint sich ein Trend abzuzeichnen, dass die Bildung von freiem Nitrat an der Oberfläche von höher erhitztem Cerdioxid gegenüber der von anderen Nitrat-Spezies bevorzugt wird. Außer diesen sind in den Ramanspektren noch drei weitere Banden zu sehen. Eine davon ist die Bande der O–H-Streckschwingung von zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen auf Ce(IV)-Atomen bei  $3661\text{ cm}^{-1}$ , sie verschwindet allerdings sobald das Cerdioxid mit dem Stickstoffmonoxid in Berührung kommt (vergl. Abschn. 4.2.1). Die Bande bei  $2884\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der symmetrischen C–H-Streckschwingung von Methylgruppen, deren Auftreten wahrscheinlich auf kohlenstoffhaltige Verunreinigungen auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche zurückzuführen ist. Ein weiteres interessantes Ergebnis ist, dass im Bereich zwischen  $831$  und  $880\text{ cm}^{-1}$  keine Bande erkennbar ist und damit offensichtlich keine Peroxide im Verlauf der Einspeicherung entstehen. Im Referenzspektrum des Cerdioxids nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft ist aber eine Bande bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, die von einer Superoxid-Spezies stammt, auch die Bande bei  $948\text{ cm}^{-1}$  wird in der Literatur einer Peroxid-Spezies zugeordnet. <sup>[145]</sup>



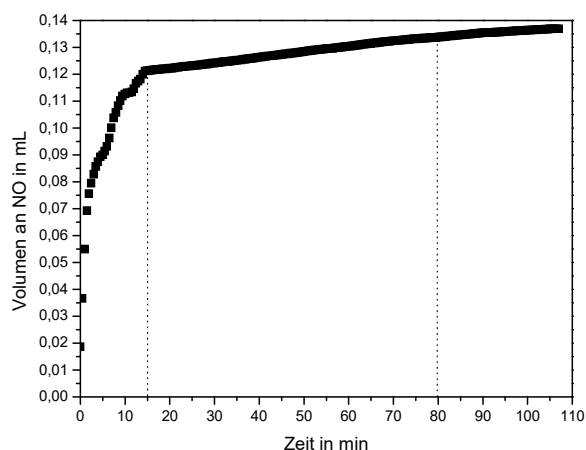
**Abb. 69:** Die Intensitätsverläufe der Ramanbanden während der Einspeicherung von NO in  $\text{CeO}_2$ .

Aufgrund der stark verkleinerten spezifischen Oberfläche, deren Abnahme bei der Erhöhung der Kalziniertemperatur von 600°C auf 750°C besonders intensiv ist (s. Abschn. 4.1.5), und der damit einhergehenden Abnahme an aktiven Zentren, ist zu erwarten, dass die Speicherkapazität des Cerdioxids noch weiter gesunken ist. Um festzustellen in welchem Ausmaß das geschehen ist, sollen die Ergebnisse der FTIR-spektroskopischen Analyse der Gasphase betrachtet werden (Abb. 70).



**Abb. 70:** Die FTIR-Spektren (links) und die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid in Abhängigkeit von der Zeit (rechts).

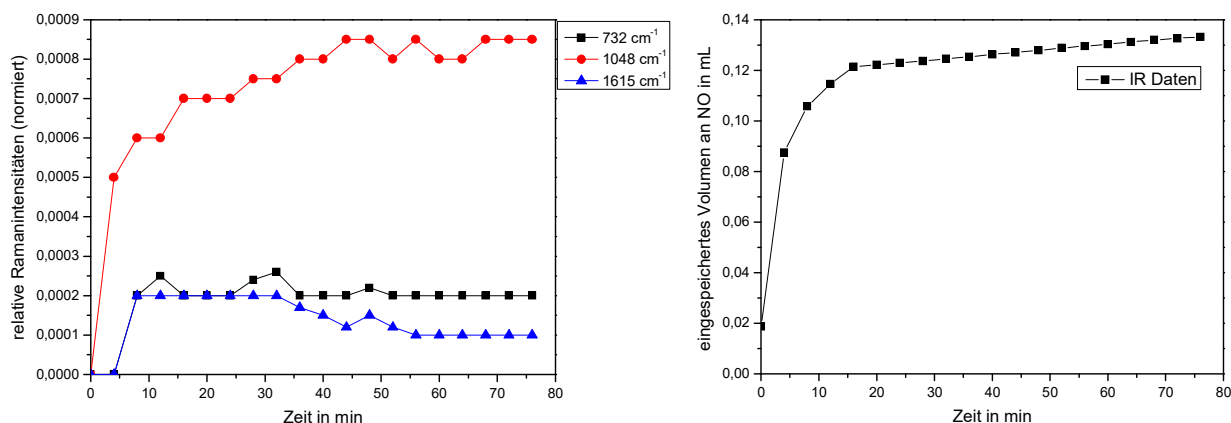
Die Konzentration an Stickstoffmonoxid steigt sprunghaft an und erreicht nach nur drei Minuten bereits einen Wert von über 400 ppm. Die Eingangskonzentration von 500 ppm wird nach etwa 15 Minuten wieder erreicht. Die Einspeicherung von NO in der bei 750°C hergestellten CeO<sub>2</sub>-Probe ist also nach gut einer viertel Stunde beendet. In der nachstehenden Abbildung (Abb. 71) ist gezeigt, welchem Volumen an Stickstoffmonoxid dies äquivalent ist.



**Abb. 71:** Das bei Raumtemperatur eingespeicherte Volumen an Stickstoffmonoxid in der bei 750°C kalzinierten CeO<sub>2</sub>-Probe.

Nach diesen 15 Minuten wurde in etwa ein Volumen von 0,122 mL an Stickstoffmonoxid eingespeichert, nach einer Reaktionszeit von 80 Minuten waren es ca. 0,133 mL, was mit Hilfe der Dichte von 1,3402 mg/mL (0°C, 101,3 kPa) <sup>[148]</sup> umgerechnet eine Masse von 0,178 mg ergibt. Das sind 0,03% der verwendeten CeO<sub>2</sub>-Probe, deren Masse 571 mg in diesem Experiment betrug. Die Speicherkapazität des Cerdioxids nimmt bezüglich NO wie erwartet weiter ab, wenn die Kalziniertemperatur nochmals um 150°C auf 750°C erhöht wird. Im Einklang mit den beiden vorherigen Experimenten konnte auch bei dieser Probe bei der Einspeicherung bei Raumtemperatur keine Bildung von N<sub>2</sub>O beobachtet werden und NO<sub>2</sub> war ebenfalls wieder nur in Spuren (<5 ppm) detektierbar.

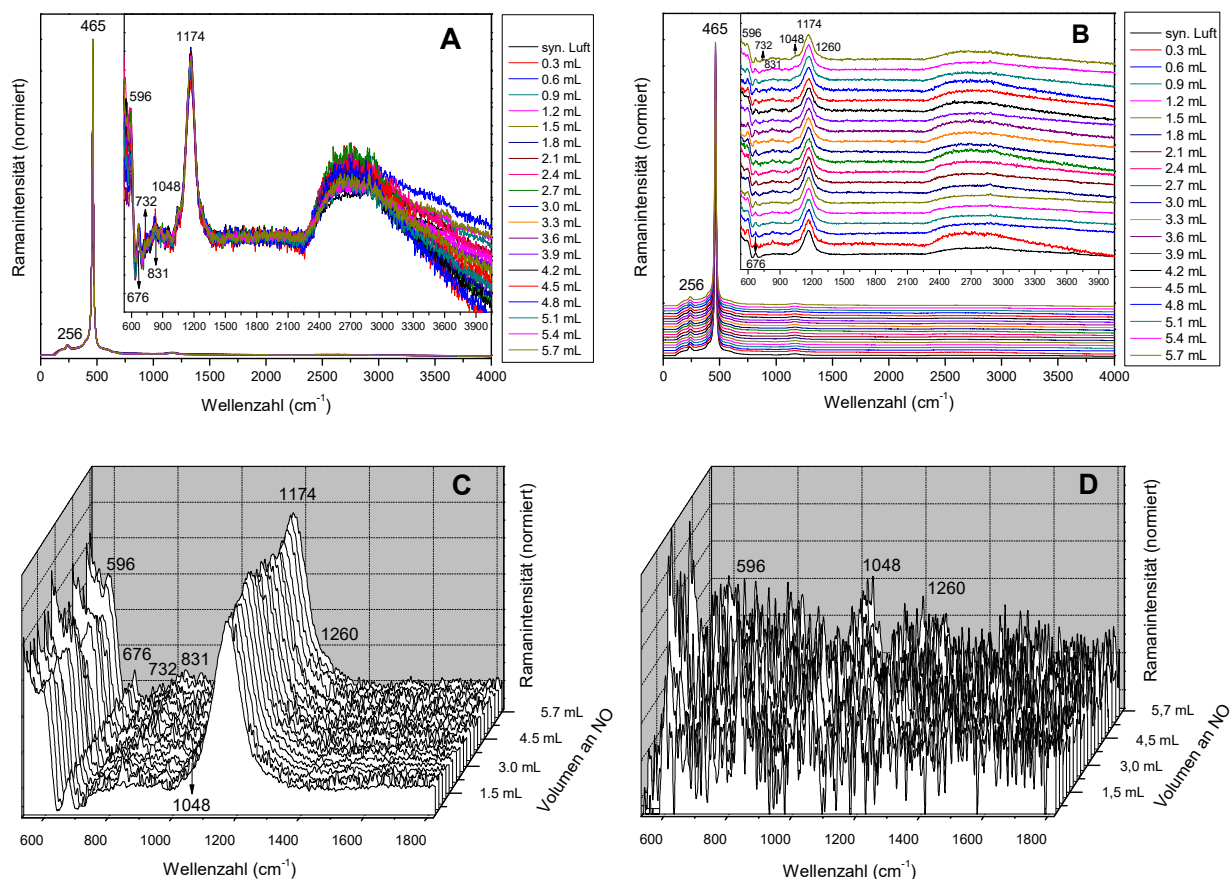
In Abb. 72 sind die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die von stickstoffhaltigen Spezies stammen, und die Mengen an eingespeichertem Stickstoffmonoxid dargestellt.



**Abb. 72:** Die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die von den stickstoffhaltigen Spezies stammen und die eingespeicherten Volumina an Stickstoffmonoxid.

Von den NO-Einspeicherungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, zeigen die Verläufe der relativen Ramanintensitäten und der vom CeO<sub>2</sub> aufgenommenen Mengen an NO die meisten Übereinstimmungen. Wichtig ist aber zu beachten, dass das aus dem Gasstrom entfernte Volumen von Stickstoffmonoxid unter diesen Bedingungen sehr gering ist, weshalb schon relativ geringe Messungenauigkeiten eine große Auswirkung haben. Außerdem ist die Einspeicherung bereits nach nur einer viertel Stunde beendet, weshalb es nicht überraschend ist, dass nach dieser Zeitspanne sowohl bei den Raman-, als auch bei den FTIR-Daten kaum noch relevante Veränderungen zu verzeichnen sind. Die Aussagekraft dieser Analyse ist also begrenzt.

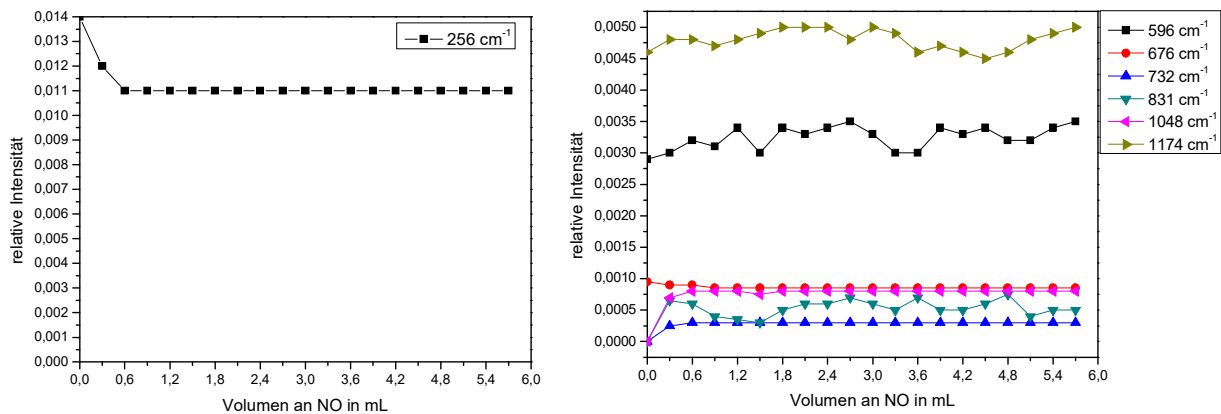
Die Ramanspektren, die bei einer Reaktionstemperatur von 200°C erhalten wurden, sind in Abb. 73 dargestellt.



**Abb. 73:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid, welches Temperaturen bis 750°C ausgesetzt war, bei 200°C. In Abb. 73A sind die Spektren übereinandergelegt, in Abb. 73B gestapelt, in Abb. 73C befinden sich die Ramanspektren in der 3D-Ansicht und in Abb. 73D sind die Differenzspektren gezeigt.

Alle Banden, die dem Cerdioxid zugeordnet werden (das sind die Banden bei 465, 596, 676 und 1174 cm<sup>-1</sup>) zeigen im Verlauf der Einspeicherung entweder keine oder nur äußerst geringfügige Veränderungen. Offensichtlich hat die Anwesenheit von Stickstoffmonoxid im Gasstrom unter diesen Bedingungen keinen nennenswerten Einfluss mehr auf Cerdioxid, das durch Kalzinierung bei 750°C hergestellt wurde. Das Vorhandensein von Hydroxylgruppen, Superoxid- und Peroxid-Adspezies (Banden bei 3661, 1126 und 948 cm<sup>-1</sup>) war nicht nachweisbar. Die Peroxid-Bande bei 831 cm<sup>-1</sup> ist zwar vorhanden, sie weist aber nur eine sehr geringe Intensität auf, die während der NO-Exposition keine Veränderungen erfährt. Von den Nitrat-Spezies konnte freies Nitrat zusammen mit einzähnigem Nitrat anhand der Banden bei 732 bzw. 1048 cm<sup>-1</sup> und 1260 cm<sup>-1</sup> detektiert werden. Zweizähniges Nitrat, dessen Entstehung aufgrund der vorherigen Experimente mit den beiden anderen CeO<sub>2</sub>-Proben zu erwarten

gewesen wäre, konnte nicht gefunden werden, da keine Bande im Bereich um die  $1570\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist.



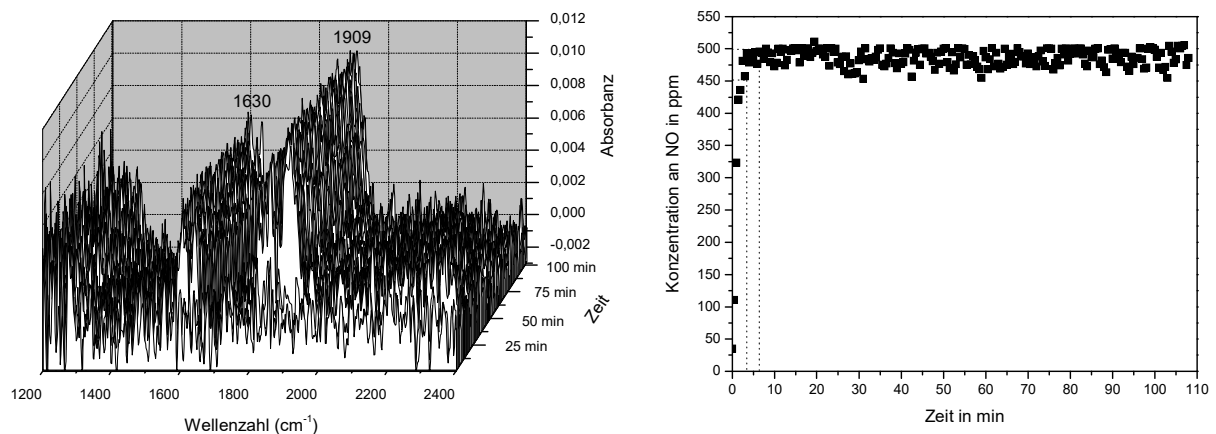
**Abb. 74:** Die relativen Intensitäten während der Einspeicherung von NO in  $\text{CeO}_2$ , das bei  $750^\circ\text{C}$  kalziiert wurde bei einer Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$ .

Die Reaktionen, die ablaufen entsprechen denen in Abb. 52 mit der Ausnahme, dass keine Bildung von zweizähnigem Nitrat stattfindet, sondern nur freies und einzähniges Nitrat entstehen.



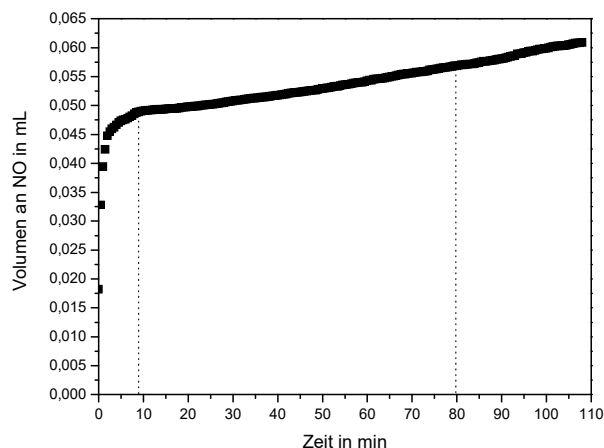
**Abb. 75:** Die Nitrates, die bei der Einspeicherung von NO in  $\text{CeO}_2$  ( $750^\circ\text{C}$ ) bei  $200^\circ\text{C}$  entstehen, (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat).

Die Quantifizierung der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in die entsprechende  $\text{CeO}_2$ -Probe erfolgt, wie bei allen anderen vorangegangenen Versuchen auch, mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (s. Abb. 76).



**Abb. 76:** Links die FTIR-Spektren des Gasstromes nach Durchströmung der  $\text{CeO}_2$ -Probe, rechts die Konzentration von Stickstoffmonoxid in ppm in Abhängigkeit von der Zeit.

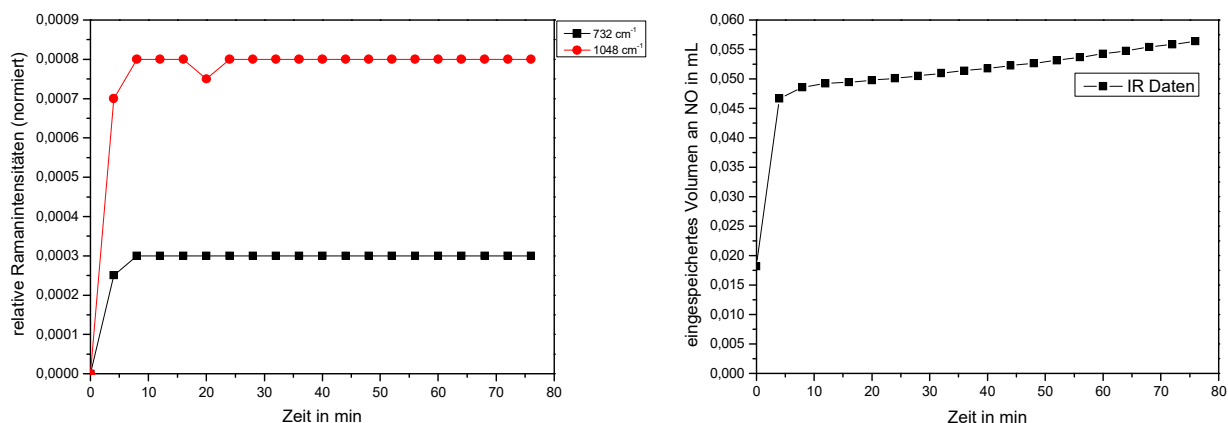
In dem in Abb. 76 rechts dargestellten Diagramm ist zu sehen, dass die Speicherkapazität der untersuchten  $\text{CeO}_2$ -Probe unter den eingestellten Reaktionsbedingungen bereits nach acht Minuten erschöpft ist. In Abb. 77 ist gezeigt, welchem Volumen an NO das entspricht.



**Abb. 77:** Das Volumen an NO, das bei 200°C von der  $\text{CeO}_2$ -Probe eingespeichert wurde.

Innerhalb von den acht Minuten wurde vom Cerdioxid in etwa ein Volumen von 0,049 mL an Stickstoffmonoxid aufgenommen. Nach 80 Minuten war es ein Volumen von rund 0,056 mL bzw. eine Masse von 0,075 mg. Bei einer eingesetzten Masse von 545 mg Cerdioxid entspricht dies einem Massenverhältnis von ca. 0,013%. Im Gegensatz zu den anderen Experimenten bei 200°C konnte diesmal keine Bildung von Stickstoffdioxid beobachtet werden, die Substanz konnte im Abgasstrom nur in Spuren nachgewiesen werden wie dies bisher der Fall war, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur ablief, vermutlich aufgrund der Tatsache, dass das NO das  $\text{CeO}_2$  mit einem so geringen Umsatz passiert hat.

In Abb. 78 befindet sich die Gegenüberstellung der relativen Ramanintensitäten und der eingespeicherten Volumina an Stickstoffmonoxid.



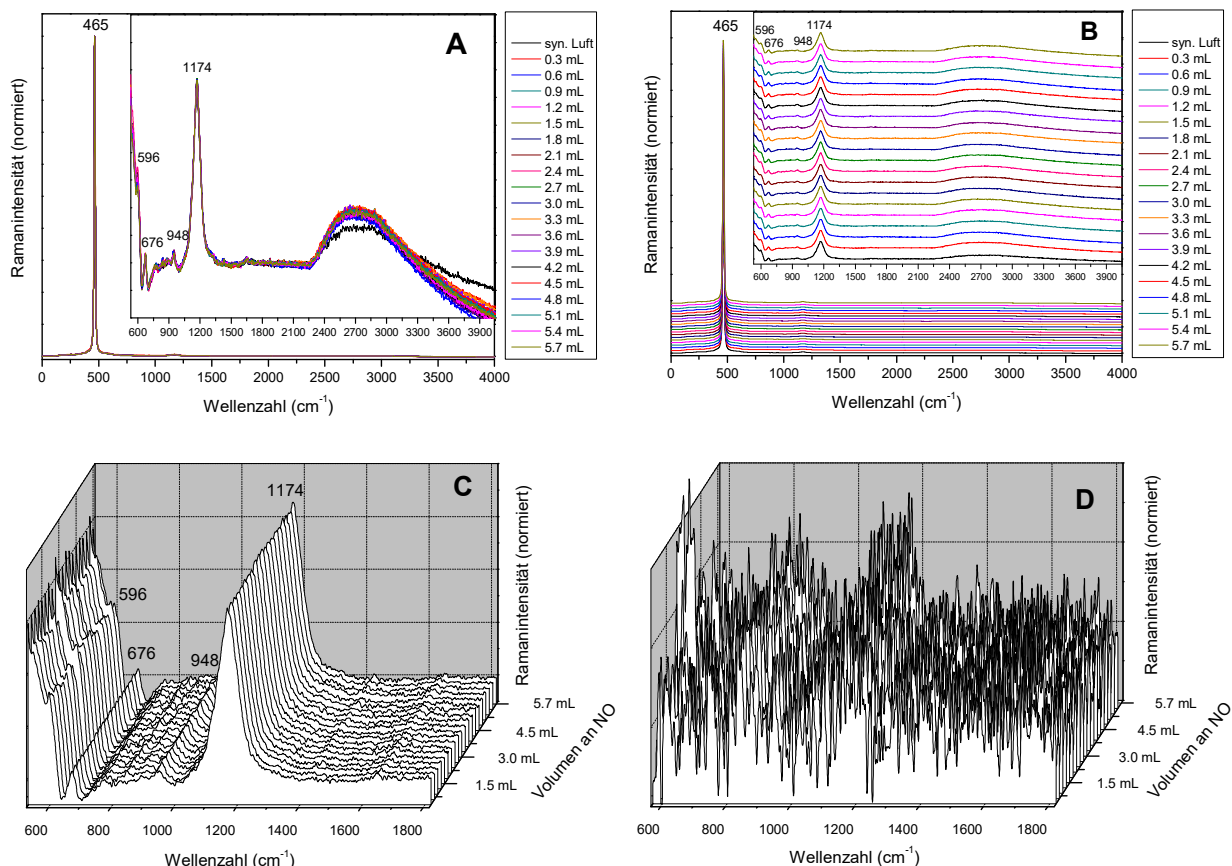
**Abb. 78:** Die relativen Ramanintensitäten (732 u. 1048  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Volumina an NO.

Die Graphen in Abb. 78 haben ein hohes Maß an Übereinstimmung, allerdings ist deren Aussagekraft aus den gleichen Gründen, die bereits weiter oben erwähnt wurden (S. 90), begrenzt.



#### 4.2.4 Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 900°C

Die Messreihe zur Untersuchung des Speicherverhaltens von Stickstoffmonoxid in Proben von Cerdioxid, die unterschiedlich hohen Temperaturen ausgesetzt waren und daher auch verschiedene spezifische Oberflächen aufweisen, soll mit Versuchen zur Einspeicherung von NO bei Raumtemperatur und 200°C in CeO<sub>2</sub>, das bei 900°C kalziniert wurde, abgeschlossen werden. Die Ramanspektren, die während der Reaktion bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, befinden sich in Abb. 79.

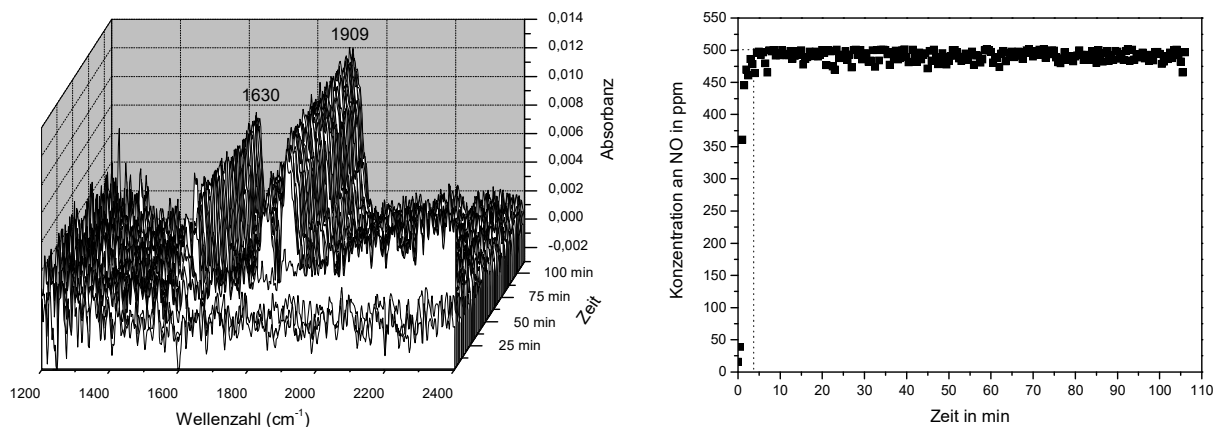


**Abb. 79:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO bei Raumtemperatur in eine CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 900°C synthetisiert wurde, die Anordnung ist wie üblich (Abb. 79A übereinander, Abb. 79B nach steigendem Volumen, Abb. 79C 3D Ansicht und Abb. 79D Differenzspektrum).

Die erhaltenen Ramanspektren enthalten nur fünf Banden, darunter die Bande bei 948 cm<sup>-1</sup>, die einer Peroxid-Adspezies zugeordnet wurde. [145] Ansonsten sind ausnahmslos Banden zu sehen, die vom Cerdioxid stammen. Die Ramanspektren zeigen über die gesamte Versuchsdauer von fast zwei Stunden keinerlei Veränderungen. Alle Banden ändern weder ihre Intensität, noch ihre Wellenzahl und es treten auch keine neuen Banden auf. Durch die Auswertung dieser Spektren lässt sich schlussfolgern, dass Cerdioxid, das einer Temperatur von 900°C ausgesetzt war, kein Stickstoffmonoxid einspeichert. Sehr wahrscheinlich ist wegen der klei-

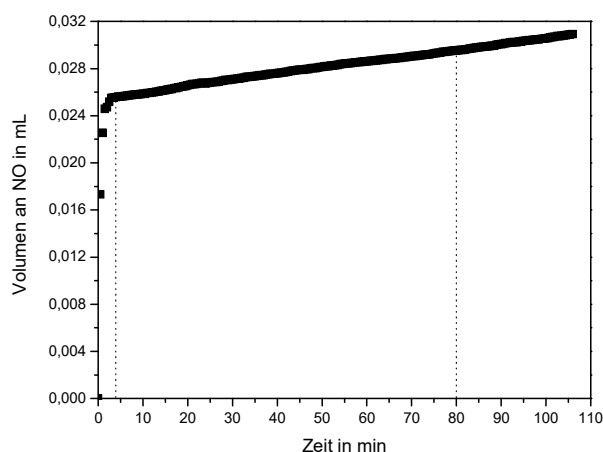


nen spezifischen Oberfläche die Menge an aktiven Zentren im  $\text{CeO}_2$  so gering, dass die Substanz keine NO-Moleküle adsorbieren kann. Das ist konsistent mit den Vorversuchen zur Adsorption von Sauerstoff an Cerdioxid, wo an der bei  $900^\circ\text{C}$  kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Probe ebenfalls keine Adsorption stattfand (vergl. Abschnitt 4.1.4). Zur Überprüfung dieser Schlussfolgerungen sollen die Ergebnisse der Ramanspektroskopie mit denen der FTIR-Spektroskopie verglichen werden (s. Abb. 80).



**Abb. 80:** Die FTIR-Spektren der Gasphase nach dem Durchfluss von Stickstoffmonoxid durch die bei  $900^\circ\text{C}$  hergestellte  $\text{CeO}_2$ -Probe (links) und die Konzentrationen an NO (rechts).

Durch die Analyse der FTIR-Spektren konnten die Ergebnisse der Ramanspektroskopie insoweit bestätigt werden, dass die eingespeicherte Menge an NO sehr gering war, denn bereits nach vier Minuten beträgt die Konzentration des Stickstoffmonoxids im Abgas wieder 500 ppm, den Wert der Eingangskonzentration. Welcher Menge an NO dies entspricht wird in Abb. 81 quantifiziert.

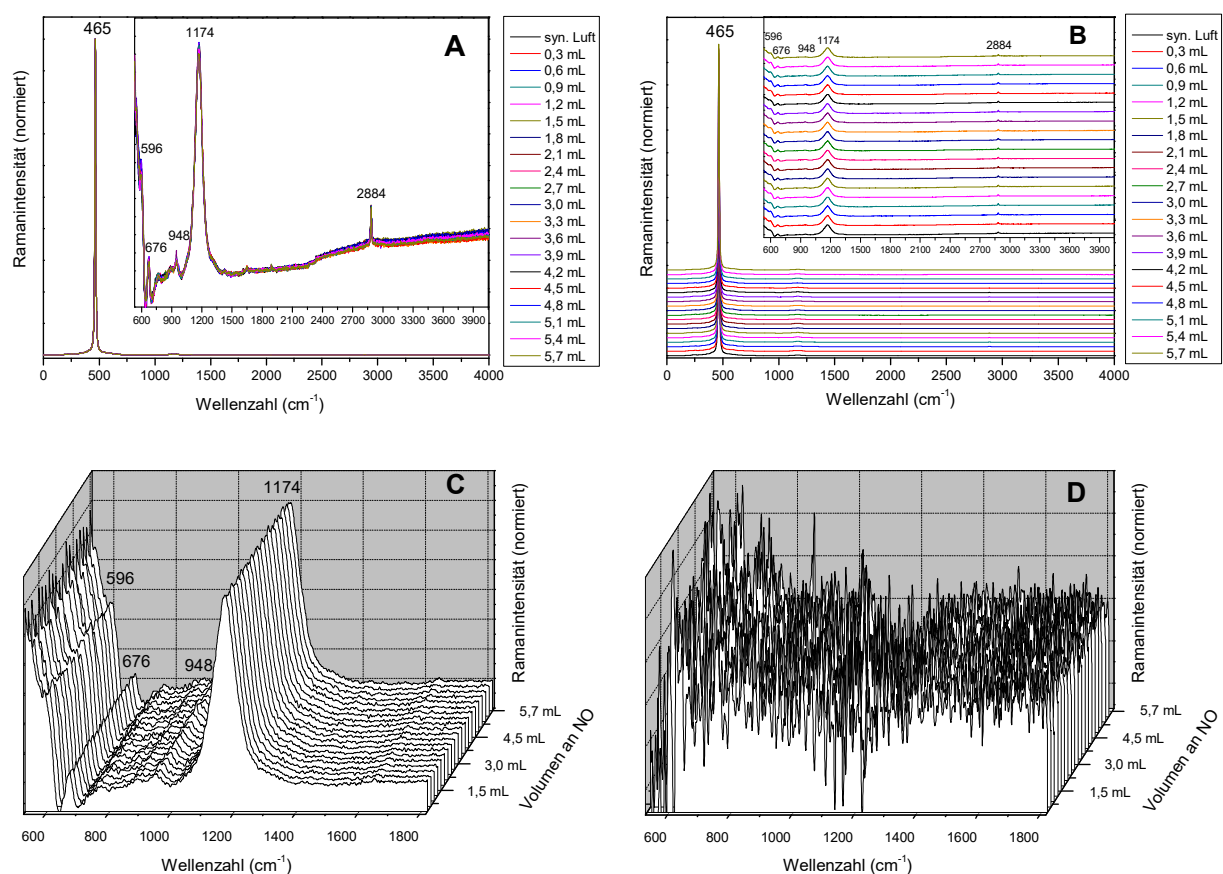


**Abb. 81:** Das bei Raumtemperatur eingespeicherte Volumen von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid, welches bei  $900^\circ\text{C}$  hergestellt wurde.

Die eingesetzte Masse von 596 mg Cerdioxid hat bei Raumtemperatur nach vier Minuten ein Volumen von 0,026 mL Stickstoffmonoxid aus dem Gasstrom entfernt. Nach 80 Minuten waren es 0,029 mL bzw. eine Masse von 0,038 mg, was bezogen auf die Masse an Cerdioxid in etwa 0,006% entspricht. Das ist von allen  $\text{CeO}_2$ -Proben in der Tat die geringste Menge an NO, die eingespeichert wurde und war nur noch mit der FTIR, aber nicht mehr mit der Ramanspektroskopie detektierbar.

Da in den Ramanspektren keine Banden mehr vorhanden waren die stickstoffhaltigen Spezies zugeordnet werden konnten ist eine Gegenüberstellung der relativen Intensitäten solcher Banden und der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid in diesem Fall nicht möglich.

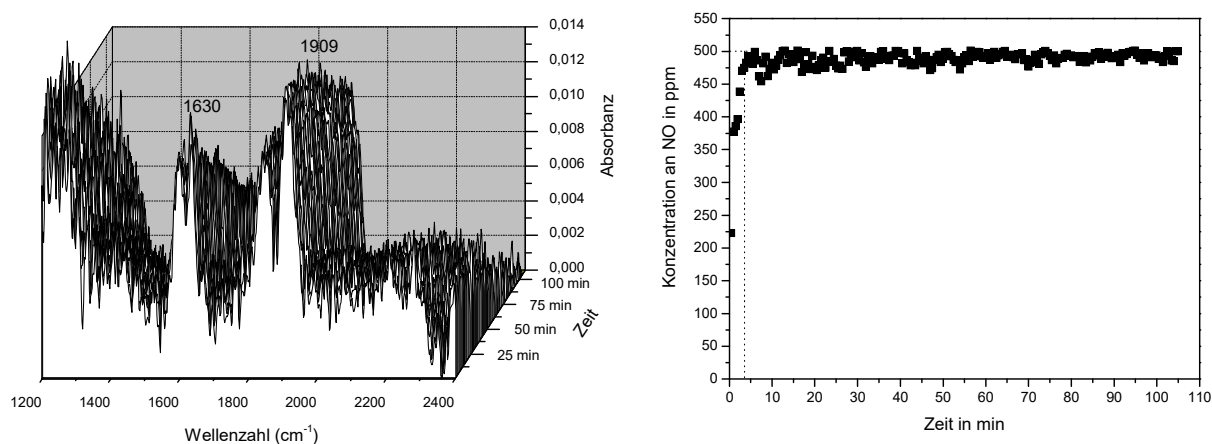
Im letzten Experiment dieser Messreihe sollte die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid mit einer identischen Probe untersucht werden. Die Temperatur betrug dieses Mal aber nicht Raumtemperatur, sondern 200°C. Folgende Ramanspektren wurden erhalten:



**Abb. 82:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in einer bei 900°C hergestellten Probe von Cerdioxid bei einer Temperatur von 200°C, die Anordnung der Spektren verläuft wie bei den anderen Abbildungen auch (Abb. 82A übereinander, Abb. 82B nach steigendem Volumen, Abb. 82C 3D Ansicht und Abb. 82D Differenzspektrum).

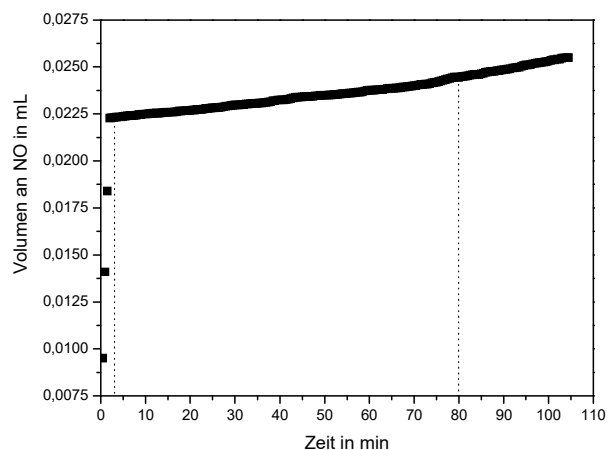
Wie in den Spektren zu sehen ist treten bei der Einspeicherung von NO in dieser  $\text{CeO}_2$ -Probe bei 200°C die gleichen Banden auf wie bei 25°C, nämlich die zum Cerdioxid gehörenden

Banden bei 596, 676 und  $1174\text{ cm}^{-1}$  und die Bande der Peroxid-Adspezies bei  $948\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $200^\circ\text{C}$  ist zwar noch eine Bande bei  $2884\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, diese stammt aber von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen auf der Cerdioxid-Oberfläche. Mit der Ramanspektroskopie konnte auch bei  $200^\circ\text{C}$  keine Bildung von stickstoffhaltigen Adsorbaten detektiert werden, was zeigt, dass entweder gar keine Einspeicherung von Stickstoffmonoxid stattgefunden hat, oder jene so gering ist, dass sie unter der Nachweisgrenze des Ramanspektrometers liegt. Ob die von der  $\text{CeO}_2$ -Probe aufgenommene Menge an NO bei  $200^\circ\text{C}$  gleich groß ist wie bei Raumtemperatur oder sogar noch geringer, wird mit der FTIR-Spektroskopie untersucht (Abb. 83).



**Abb. 83:** Die erhaltenen FTIR-Spektren nach Kontakt von Stickstoffmonoxid mit bei  $900^\circ\text{C}$  hergestelltem Cerdioxid (links) und die Konzentrationen an NO (rechts).

Die Ergebnisse sind bei einer Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  denen bei Raumtemperatur sehr ähnlich. Die Einspeicherung des Stickstoffmonoxids ist nach etwa drei Minuten beendet.



**Abb. 84:** Das Volumen an NO, das in einer  $\text{CeO}_2$ -Probe bei  $200^\circ\text{C}$  eingespeichert wurde, die einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  ausgesetzt war.

Die eingespeicherte Menge beträgt nach drei Minuten also ca. 0,022 mL, nach 80 Minuten beträgt sie in etwa 0,024 mL bzw. 0,032 mg Stickstoffmonoxid in 570 mg Cerdioxid, was einem

Massenanteil an diesem von 0,0056% ausmacht. Das ist noch einmal weniger als das was bei Raumtemperatur eingespeichert wurde. Diese Beobachtung, dass bei 200°C weniger NO aus dem Abgasstrom entfernt wird als bei 25°C, konnte bei allen CeO<sub>2</sub>-Proben gemacht werden. Stickstoffdioxid konnte in der resultierenden Gasphase nur in Spuren nachgewiesen werden (> 5 ppm), Distickstoffmonoxid hingegen überhaupt nicht.

Die Gegenüberstellung der relativen Intensitäten der Ramanbanden, die von stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten stammen, und der eingespeicherten Volumina an NO ist auch bei einer Reaktionstemperatur von 200°C nicht möglich. Der Grund dafür ist der gleiche wie beim letzten Versuch als die Einspeicherung von NO bei Raumtemperatur ablief.

#### 4.2.5 Vergleich der Ergebnisse der Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub>

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der acht Messungen der Messreihe mit ihren unterschiedlichen Parametern zusammengefasst:

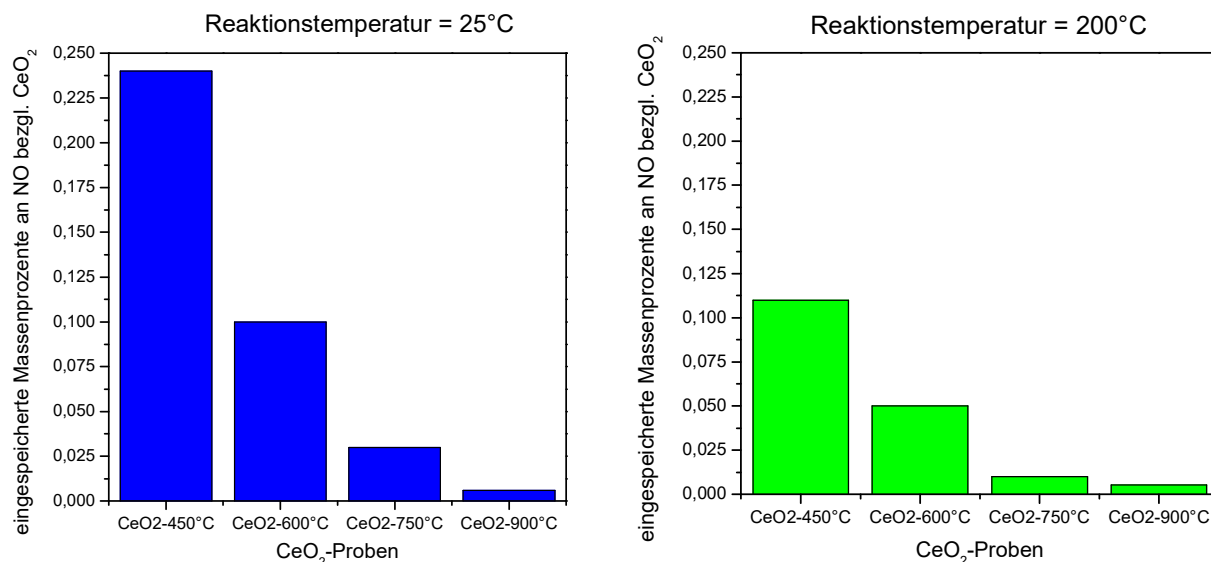
**Tabelle 5:** Die Resultate der Messreihe zur Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid.

Probe	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
Kalzinier- temperatur	450°C	450°C	600°C	600°C	750°C	750°C	900°C	900°C
Reaktions- temperatur	25°C	200°C	25°C	200°C	25°C	200°C	25°C	200°C
Masse an Cerdioxid	537 mg	541 mg	536 mg	509 mg	571 mg	545 mg	596 mg	570 mg
CeO <sub>2</sub> - Oberfläche	83,87 m <sup>2</sup> /g	83,87 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g
Volumen* NO <sub>(adsorb.)</sub>	0,95 mL	0,47 mL	0,35 mL	0,20 mL	0,13 mL	0,056 mL	0,029 mL	0,024 mL
Masse* NO <sub>(adsorb.)</sub>	1,27 mg	0,63 mg	0,47 mg	0,27 mg	0,18 mg	0,075 mg	0,038 mg	0,032 mg
Massen-% bzgl. CeO <sub>2</sub>	0,24%	0,12%	0,09%	0,05%	0,03%	0,01%	0,006%	0,0056%
Bildung von NO <sub>2</sub>	nein	ja	nein	ja	nein	nein	nein	nein

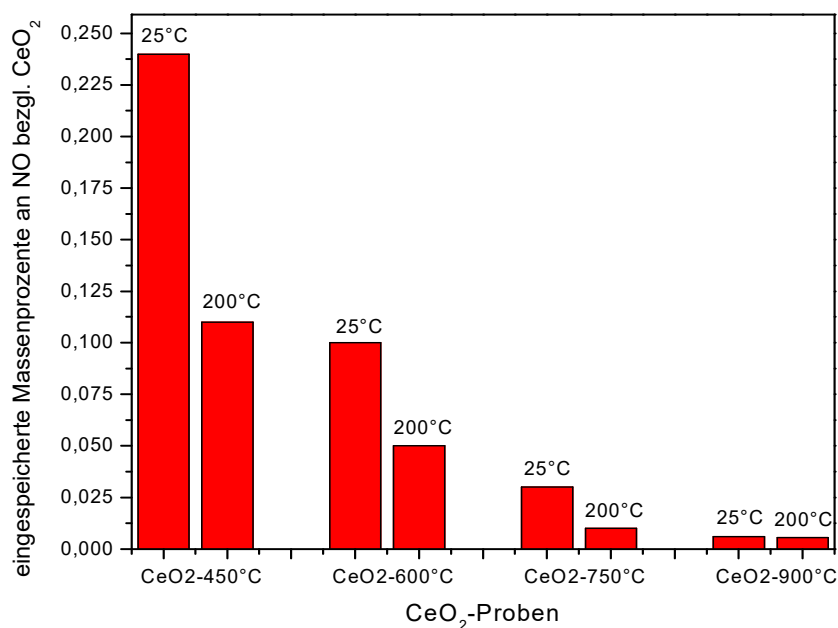
\* nach einer Reaktionsdauer von 80 Minuten

Aus der obigen Tabelle wird ersichtlich, dass es sinnvoll ist zwei Vergleiche anzustellen. Einer davon ist der Vergleich der Einspeicherung von NO bei gleicher Temperatur in CeO<sub>2</sub>-

Proben, die verschieden hohen Temperaturen ausgesetzt waren (Abb. 85). Der andere ist der Vergleich der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid bei den beiden unterschiedlichen Temperaturen (25°C und 200°C) in Proben von Cerdioxid, die jeweils der identischen Temperatur ausgesetzt waren (Abb. 86). Daraus kann dann gefolgert werden unter welchen Reaktionsbedingungen welches Cerdioxid die größte Kapazität bezüglich der Aufnahme von Stickstoffmonoxid besitzt.



**Abb. 85:** Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur (links) und 200°C (rechts) in Proben von Cerdioxid, die unterschiedlich hohen Temperaturen ausgesetzt waren.



**Abb. 86:** Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid bei 25°C und 200°C in Proben von Cerdioxid, die jeweils bei der identischen Temperatur kalziniert wurden.

Anhand der Tabelle 5 und den Abbildungen 85 und 86 können die optimalen Bedingungen für die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid bestimmt werden. Die größte Speicherkapazität weist die  $\text{CeO}_2$ -Probe auf, die durch Kalzinierung aus Cer(III)nitrat-Hexahydrat bei  $450^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, bei Raumtemperatur auf. Mit höheren Kalziniertemperaturen nimmt das Speichervermögen der Substanz kontinuierlich ab. Diese Entwicklung ist einhergehend mit deren spezifischer Oberfläche, was nicht verwunderlich ist, da bei einer größeren Oberfläche mehr aktive Zentren für die Adsorption der NO-Moleküle zur Verfügung stehen. Als Schlussfolgerung der Messreihe bleibt demnach festzuhalten, dass es sich auf die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid günstig auswirkt, wenn das verwendete Cerdioxid eine möglichst große spezifische Oberfläche hat und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig ist. Damit zeigt es ein gegensätzliches Verhalten zu Bariumoxid, das standardmäßig als Speicherkomponente in NSR-Katalysatoren eingesetzt wird und erst ab Temperaturen von  $230^\circ\text{C}$  eine nennenswerte Speicherkapazität aufweist, die schließlich zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  ihr Maximum erreicht. <sup>[18]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften ist Cerdioxid ein Material, das sich hervorragend für die Anwendung als  $\text{NO}_x$ -Tieftemperaturspeicher bei Fahrzeugen mit Dieselmotor eignet, die im Stadtverkehr Abgastemperaturen von unter  $200^\circ\text{C}$  aufweisen. Außerdem verringert es die Emission von Stickstoffoxiden beim Kaltstart. Da sich die Oberfläche des Cerdioxids mit steigenden Temperaturen immer mehr verkleinert, sollte es nicht allzu hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Auf Basis der Messergebnisse wäre es empfehlenswert, dass die Abgastemperatur in Gegenwart von  $\text{CeO}_2$  nicht über  $600^\circ\text{C}$  ansteigt.

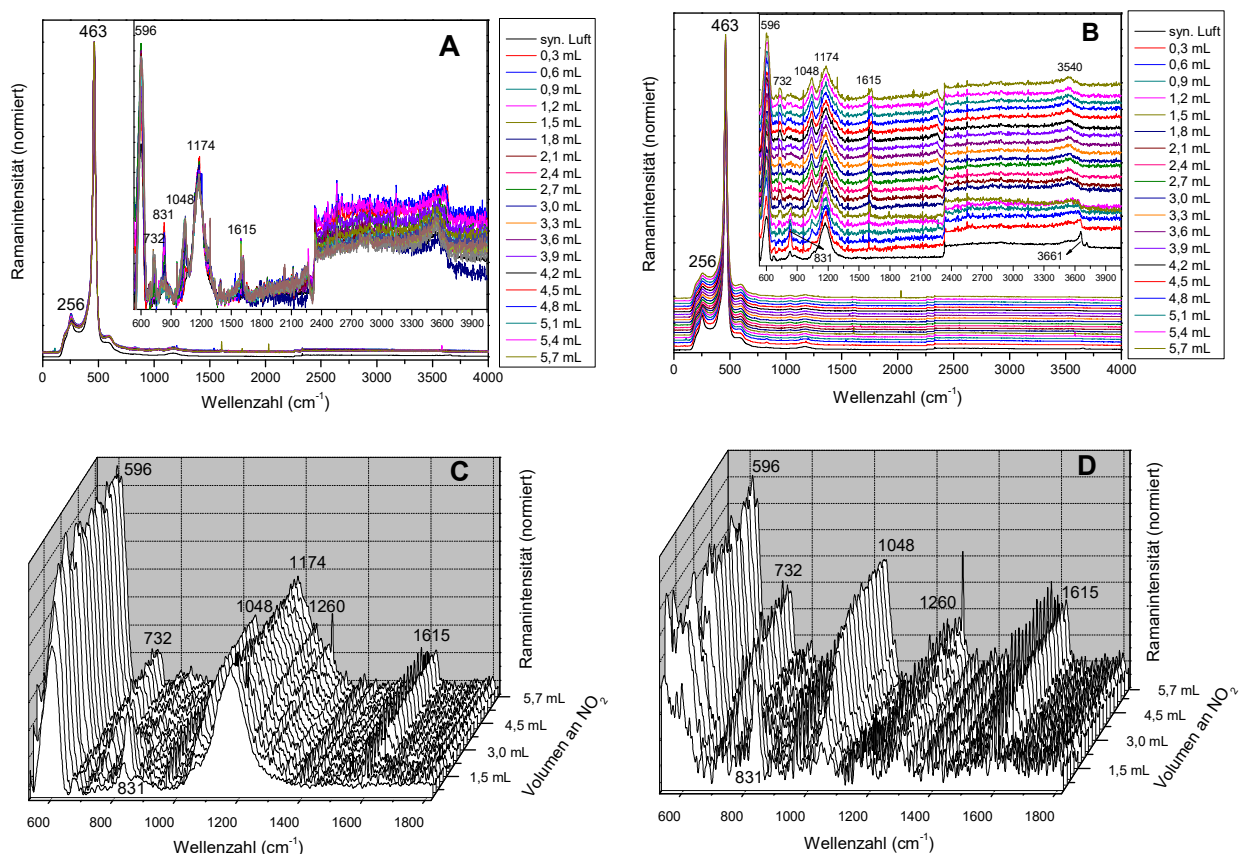
Auf die Messreihe zur Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid soll nun eine weitere Messreihe folgen, in welcher die Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid untersucht wird. Diese wird im folgenden Kapitel 4.3 beschrieben.

## 4.3 Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid

Damit die Ergebnisse der Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid mit denen vergleichbar sind, die bei den Versuchen mit Stickstoffmonoxid erhalten wurden, wurde der gleiche Gasstrom verwendet (Durchflussgeschwindigkeit 150 mL/min, 20 Vol.-% Sauerstoff und Stickstoff als Inertgas). Der einzige Unterschied bestand darin, dass das Probegas nun 500 ppm Stickstoffdioxid statt Stickstoffmonoxid enthielt. Überdies wurden die Experimente bei denselben Temperaturen, nämlich Raumtemperatur und 200°C durchgeführt.

### 4.3.1 Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 450°C

Zuerst soll die Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub>, welches bei einer Kalziniertemperatur von 450°C synthetisiert wurde, mit Hilfe der Ramanspektroskopie verfolgt werden. Die erhaltenen Ramanspektren sind in Abb. 87 dargestellt. Diese wurden ausnahmsweise ohne dark subtract und cosmic ray filter aufgenommen, um eine höhere Anzahl an Exposure (120 statt 30) bei gleichbleibender Messdauer einstellen zu können. Die Anzahl an Accumulations betrug 2.

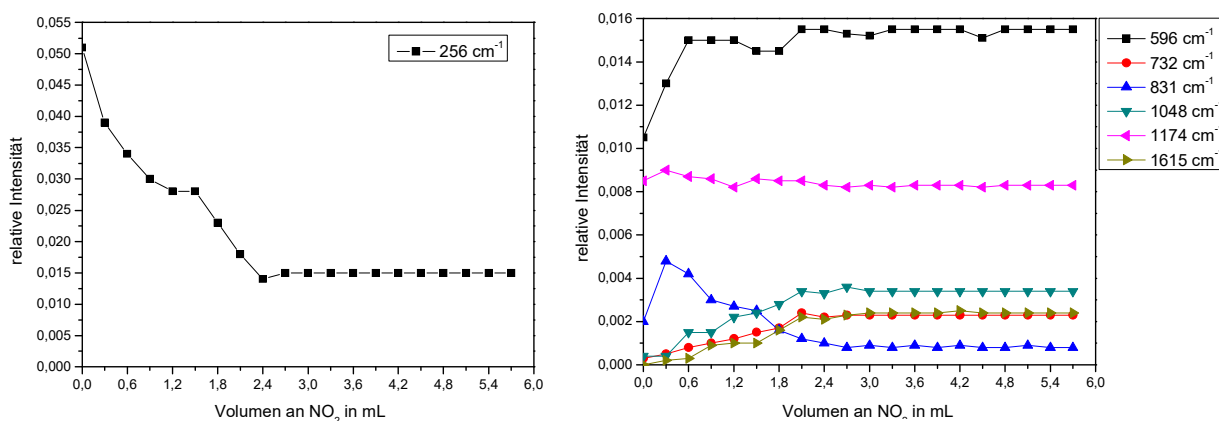


**Abb. 87:** Die Ramanspektren (Exposure: 120, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 450°C hergestellt wurde. Die Anordnung der Spektren entspricht der wie bei der Messreihe mit Stickstoffmonoxid (Abb. 87A alle Spektren liegen übereinander; Abb. 87B die Spektren sind nach steigendem NO<sub>2</sub>-Volumen gestapelt; Abb. 87C beinhaltet die 3D-Darstellungen; in Abb. 87D sind die Differenzspektren zu sehen).

Die Veränderungen an den Ramanspektren, die im Verlauf der Reaktion von Stickstoffdioxid mit Cerdioxid zu erkennen sind, entsprechen nahezu denen die bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid auftreten.

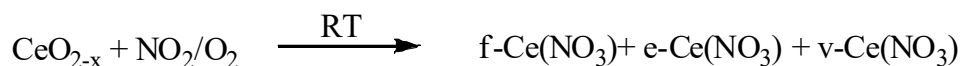
Offensichtlich wird die Symmetrie der  $\text{CeO}_2$ -Struktur auch durch die Einwirkung von  $\text{NO}_2$  erhöht, dies lässt sich aus der Abnahme der Intensität der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  schließen.<sup>[137]</sup> Das Verschwinden der Bande bei  $3661\text{ cm}^{-1}$  und das gleichzeitige Auftreten einer breiten Bande bei  $3540\text{ cm}^{-1}$ , rührt wahrscheinlich von einer Umwandlung von Oberflächen-Hydroxylgruppen in eine Cerhydroxid-Mikrophase her.<sup>[142]</sup> Die Intensität der Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  nimmt, nachdem das Cerdioxid mit dem Stickstoffdioxid in Kontakt gekommen ist, enorm ab. Es ließ sich aber nicht eindeutig klären, ob diese Beobachtung eine Folge der erhöhten Symmetrie des  $\text{CeO}_2$ -Gitters ist oder durch das Verschwinden der Oberflächen-Hydroxylgruppen zustande kommt.<sup>[139]</sup> Die Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$ , die das Vorhandensein von Peroxid an isolierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten anzeigt,<sup>[133]</sup> weist nach einem Durchfluss von  $0,3\text{ mL NO}_2$  einen sprunghaften Anstieg auf (allerdings nicht so stark wie bei einer äquivalenten Menge an  $\text{NO}$ ), und fällt nach weiteren  $0,3\text{ mL}$  wieder ebenso sprunghaft ab. Sowohl bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid als auch bei der von Stickstoffdioxid scheinen zuerst einmal Peroxide zu entstehen,<sup>[133]</sup> die dann im weiteren Verlauf der Reaktion durch stickstoffhaltige Spezies verdrängt werden. Die Anzahl an intrinsischen Frenkel-Defekten nimmt im Cerdioxid durch die Einwirkung von Stickstoffoxiden zu, was an dem jeweiligen Anstieg der Intensität der Defektbande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist.<sup>[135]</sup>

Werden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, so sind in den resultierenden Ramanspektren vier Banden zu sehen, die stickstoffhaltigen Adsorbaten zugeordnet werden können, diese liegen bei  $732\text{ cm}^{-1}$  (Biege- und Streckschwingungen von freiem Nitrat)<sup>[140]</sup>,  $1260\text{ cm}^{-1}$  (Schwingungen von einzähnigem Nitrat)<sup>[146]</sup> und  $1615\text{ cm}^{-1}$  (Schwingungen von verbrücktem Nitrat)<sup>[147]</sup>.



**Abb. 88:** Die Intensitäten der Ramanbanden während der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{CeO}_2$ . Die Veränderungen treten auf bis die Probe von einem Volumen von ca.  $2\text{ mL NO}_2$  durchströmt wurde.

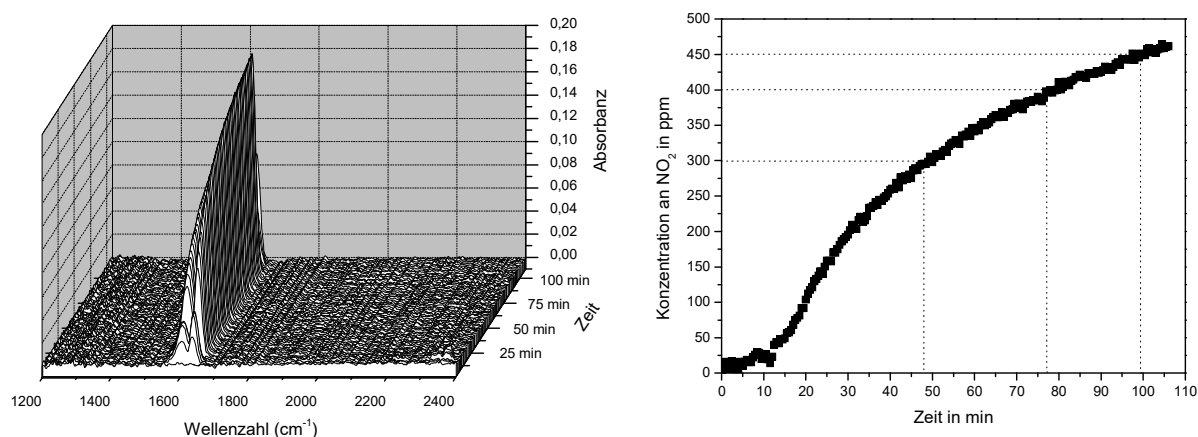




**Abb. 89:** Die bei der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid entstehenden Nitate bei Raumtemperatur (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und v = verbrücktes Nitrat).

Als Fazit der ramanspektroskopischen Untersuchungen kann gesagt werden, dass die Veränderungen am Cerdioxid und die Reaktionsprodukte, die sich an dessen Oberfläche bilden, unabhängig davon sind, ob das zu reinigende Rohgas hauptsächlich NO oder NO<sub>2</sub> enthält. Es muss aber angemerkt werden, dass die Versuche unter mageren Betriebsbedingungen durchgeführt wurden, also mit Sauerstoffüberschuss, und die Aufnahme der Ramanspektren in einem zeitlichen Abstand von vier Minuten erfolgte und es sehr wahrscheinlich ist, dass entandene Nitrite in dieser Zeit bereits zu Nitraten oxidiert wurden.

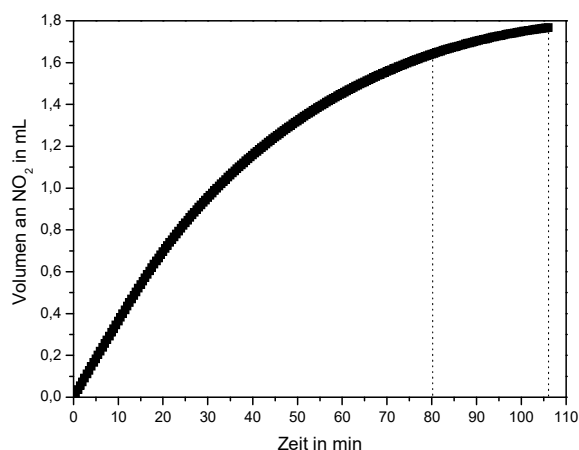
Weiterhin ist zu beachten, dass es gerade für die praktische Anwendung von großem Interesse ist, welche Menge an Stickstoffoxiden in welcher Zeit von der Speicherkomponente aufgenommen werden kann. Um diese Fragestellung zu beantworten, wurden in einem zeitlichen Abstand von 30 Sekunden FTIR-Spektren von der resultierenden Gasphase aufgenommen, diese Spektren und die daraus abgeleiteten Ergebnisse sind in Abb. 90 gezeigt.



**Abb. 90:** Die FTIR-Spektren der Gasphase (links) und der Konzentrationsverlauf an Stickstoffdioxid im Gasstrom mit fortlaufender Reaktionsdauer (rechts).

Die Auswertung der FTIR-Spektren ergibt, dass die Gasphase innerhalb der ersten zwölf Minuten nach Durchfluss durch die CeO<sub>2</sub>-Probe nur eine geringe Konzentration an NO<sub>2</sub> enthält (>25 ppm), die für diese Zeitspanne auch annähernd konstant bleibt. Danach steigt sie kontinuierlich an bis wieder der Anfangswert von 500 ppm erreicht wird. Dieser Konzentrationsverlauf kommt dadurch zustande, weil das Cerdioxid am Anfang der Reaktion nahezu das gesamte Stickstoffdioxid aufnehmen kann, danach verringert sich dessen Aufnahmefähigkeit bis die Speicherkapazität erschöpft ist und kein NO<sub>2</sub> mehr eingespeichert wird. Die Speicherka-

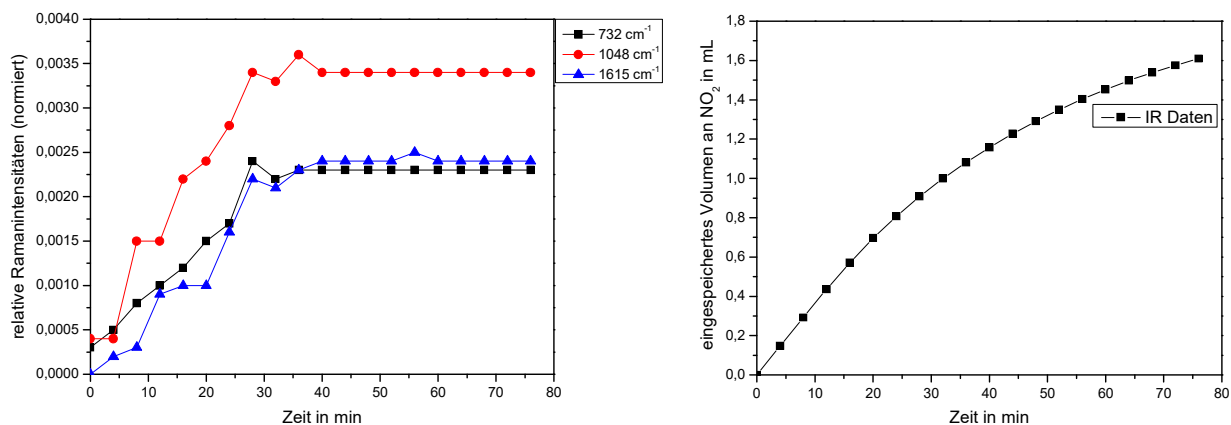
pazität der  $\text{CeO}_2$ -Probe lässt sich durch Umrechnen der Konzentration in Volumen bzw. Masse bestimmen.



**Abb. 91:** Das Volumen an  $\text{NO}_2$ , das von der  $\text{CeO}_2$ -Probe bei Raumtemperatur eingespeichert wurde.

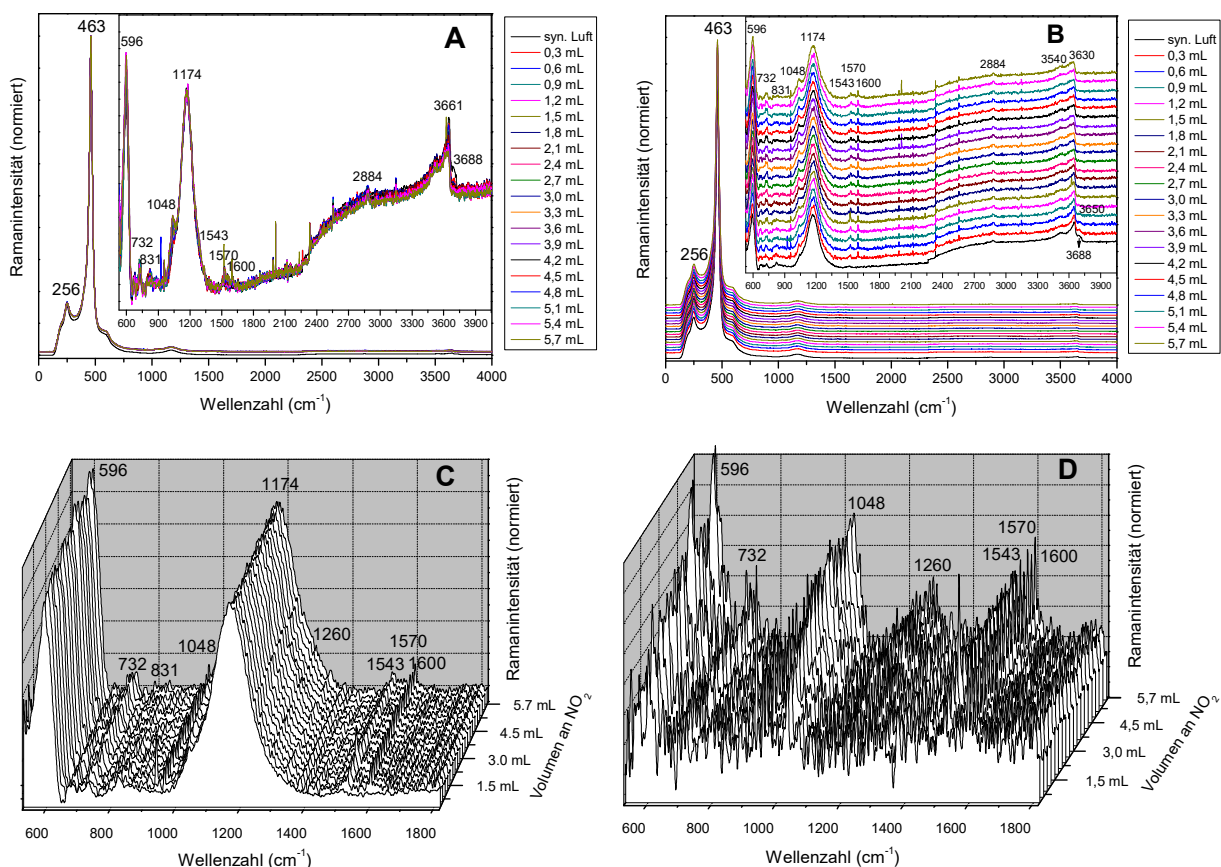
In Abb. 91 ist zu sehen, dass eine Masse von 561 mg Cerdioxid (Kalziniertemperatur  $450^\circ\text{C}$ ) bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 106 Minuten ein Volumen von 1,75 mL Stickstoffdioxid aufnehmen kann. Nach 80 Minuten betrug das eingespeicherte Volumen 1,64 mL, was bei einer Dichte des  $\text{NO}_2$  von  $3,663 \text{ mg/mL}$  ( $0^\circ\text{C}$ ,  $101,3 \text{ kPa}$ ) <sup>[150]</sup> in etwa einer Masse von 6,01 mg entspricht. Dies sind 1,07% bezogen auf die Masse an  $\text{CeO}_2$ . Obwohl die Einspeicherung des Stickstoffdioxids in das Cerdioxid nach 80 Minuten noch nicht beendet war, soll die zu diesem Zeitpunkt eingespeicherte Masse an  $\text{NO}_2$  dokumentiert werden, um die Vergleichbarkeit mit den Messungen in denen Stickstoffmonoxid als Probegas verwendet wurde, zu gewährleisten. Die Bildung anderer Stickstoffoxide wie  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{NO}$  wurde während der Reaktion nicht beobachtet.

Wenn man die relativen Intensitäten der Ramanbanden bei  $732$ ,  $1048$  und  $1615 \text{ cm}^{-1}$ , also die Banden die den stickstoffhaltigen Adsorbaten zugeordnet wurden und die eingespeicherten Volumina an Stickstoffdioxid einander gegenüberstellt wie in Abb. 92, so ist zu erkennen, dass die Ramanintensitäten nach etwa 40 Minuten keine Veränderungen mehr aufweisen, also viel früher als die FTIR-Spektren, die sogar noch nach 100 Minuten eine Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  anzeigen. Folglich lassen sich zwar mit der Ramanspektroskopie vage quantitative Aussagen über die Speicherfähigkeit des Materials machen, diese sind aber bei weitem nicht so detailliert wie diejenigen, die mit der FTIR-Spektroskopie machbar sind. Das ist aber auch nicht erforderlich, denn der *in situ* Aufbau wurde so konzipiert, dass mit der Ramanspektroskopie die Oberfläche des zu untersuchenden Festkörpers charakterisiert werden konnte und mit der FTIR-Spektroskopie die Zusammensetzung der Gasphase quantitativ bestimmbar war, was mit der Versuchsanordnung auch möglich war, wie die Messergebnisse zeigen.



**Abb. 92:** Gegenüberstellung der zeitlichen Verläufe der Ramanbanden, die von den stickstoffhaltigen Adsorbaten stammen, und der eingespeicherten Volumina an  $\text{NO}_2$ .

Für das nächste Experiment wurde eine identische  $\text{CeO}_2$ -Probe als Speichermaterial verwendet, die Reaktionstemperatur wurde aber von Raumtemperatur auf  $200^\circ\text{C}$  erhöht, um zu untersuchen ob dieses einen Einfluss auf die Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid hat. Die Ramanspektren befinden sich in Abb. 93.



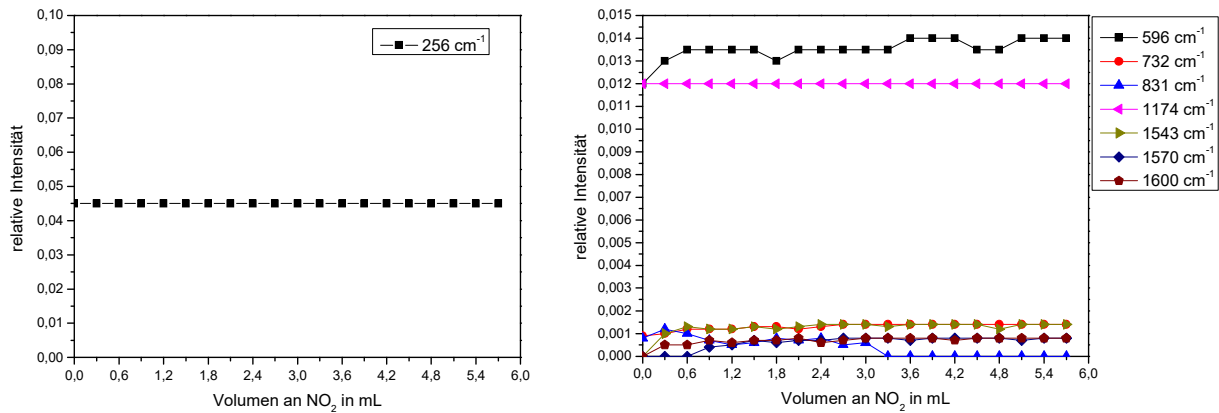
**Abb. 93:** Die Ramanspektren (Exposure: 120, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid bei  $200^\circ\text{C}$ . In Abb. 93A liegen die Spektren übereinander, in Abb. 93B sind sie nach steigendem  $\text{NO}_2$ -Volumen gestapelt. Abb. 93C und Abb. 93D zeigen die Spektren in 3D Ansicht (vergl. Abb. 87).

Beträgt die Temperatur bei der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{CeO}_2$  nicht Raumtemperatur, sondern  $200^\circ\text{C}$ , so lassen sich folgende Beobachtungen machen:

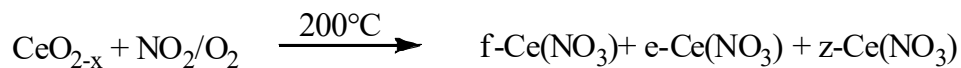
Die Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$ , die von einer Phononenschwingung des  $\text{CeO}_2$ -Gitters stammt, zeigt keine Veränderungen. Die Defektbande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  weist einen geringfügigen Anstieg ihrer Intensität auf was eine geringfügige Zunahme der intrinsischen Frenkel-Defekte durch die Einwirkung von Stickstoffdioxid anzeigt. Die Peroxid-Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  ist breit und von der Intensität nur schwach ausgeprägt, im Verlauf der Reaktion nimmt diese weiter ab und verschwindet schließlich ganz.

Wie schon bei Raumtemperatur lassen sich auch bei  $200^\circ\text{C}$  stickstoffhaltige Spezies auf der Oberfläche des Cerdioxids nachweisen. Dazu gehören freies Nitrat (die Banden bei  $732$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$ ), <sup>[140]</sup> einzähniges Nitrat (Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>[146]</sup> und zweizähniges Nitrat (Banden bei  $1543$ ,  $1570$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). <sup>[147]</sup> Ebenfalls erkennbar ist die Bande der symmetrischen C–H-Streckschwingung von Methylgruppen bei  $2884\text{ cm}^{-1}$ . <sup>[141]</sup> In dem Ramanspektrum, das aufgenommen wurde bevor das Cerdioxid mit dem Stickstoffdioxid in Kontakt kam sind zudem noch zwei Banden bei  $3661$  und  $3688\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die auf das Vorhandensein von zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen zurückzuführen sind, und zwar sowohl an Ce(IV)- (Bande bei  $3661\text{ cm}^{-1}$ ) als auch an Ce(III)-Atomen (Bande bei  $3688\text{ cm}^{-1}$ ). <sup>[142]</sup> Durch die Einwirkung von  $\text{NO}_2$  verschwinden diese Banden und es treten zwei neue auf, zuerst nur bei  $3650\text{ cm}^{-1}$ , dann auch bei  $3630\text{ cm}^{-1}$ . Nach Binet et al. ist die Ursache dafür die Oxidation von Ce(III) zu Ce(IV), <sup>[142]</sup> was anlässlich der stark oxidierenden Wirkung von Stickstoffdioxid plausibel ist. Desweiteren ist noch eine breite, aber von der Intensität schwach ausgeprägte Bande bei  $3540\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid bei Raumtemperatur wurde diese Bande einer Cerhydroxid-Mikrophase zugeordnet. Es wäre möglich, dass sich auch bei der Reaktion von Stickstoffdioxid mit Cerdioxid bei  $200^\circ\text{C}$  eine solche Phase ausbildet, dagegen spricht allerdings, dass die Bande schon vor dem Durchfluss des Stickstoffoxids vorhanden ist und deren Intensität mit der Reaktionszeit nicht zunimmt, sondern abnimmt. Außerdem war die Bande bei der Verwendung von NO bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  nicht erkennbar, sondern nur wenn das Experiment bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Sofern es sich bei dieser Bande nicht um den Nachweis für eine Cerhydroxid-Mikrophase handelt, wäre es auch möglich, dass es sich um Oberflächen-Hydroxylgruppen handelt, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind, denn die Ramanbanden von diesen treten ebenfalls in diesem Wellenzahlbereich auf. <sup>[142]</sup>

Die Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  zeigt wie die Bande der Phononenschwingung bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  keine Veränderungen in ihrer Intensität nach dem Durchfluss von Stickstoffdioxid, was in diesem Fall dafür spricht, dass diese ebenfalls von einer Phononenschwingung des  $\text{CeO}_2$ -Gitters herührt und nicht von adsorbierten Oberflächen-Hydroxylgruppen. [139]

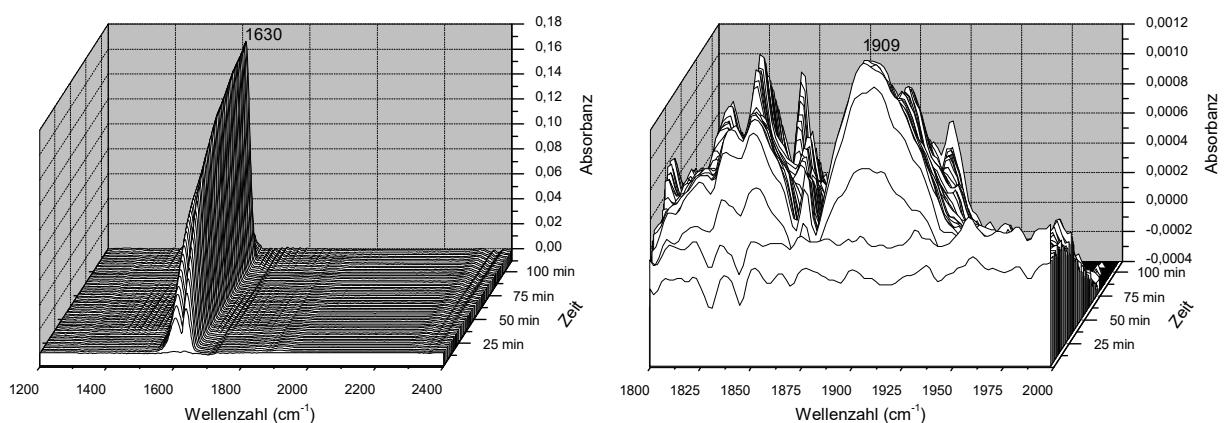


**Abb. 94:** Die relativen Ramanintensitäten während der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{CeO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$ . Die relative Intensität der Bande bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  ist nicht eindeutig bestimmbar, da sie nur als Schulter der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  auftritt.



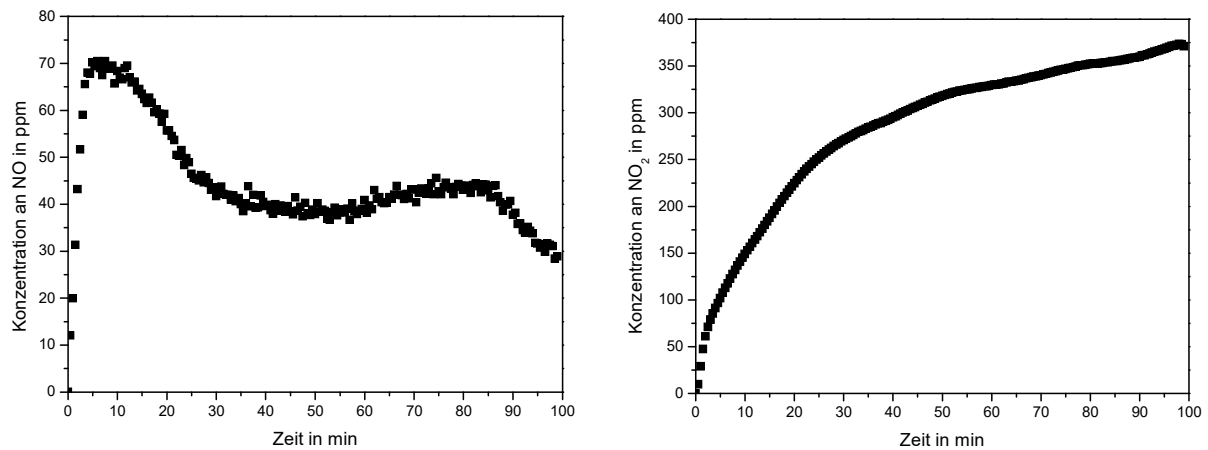
**Abb. 95:** Die bei der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid entstehenden Nitrate bei  $200^\circ\text{C}$  (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und z = zweizähniges Nitrat).

Da im Zuge der Messreihe die Speicherkapazitäten des Cerdioxids bei den beiden Reaktionstemperaturen miteinander verglichen werden sollen, wurde die Menge des chemisorbierten Stickstoffdioxids mit der FTIR-Spektroskopie bestimmt (Abb. 96).



**Abb. 96:** Die FTIR-Gasphasenspektren nach Kontakt mit der Speichersubstanz.

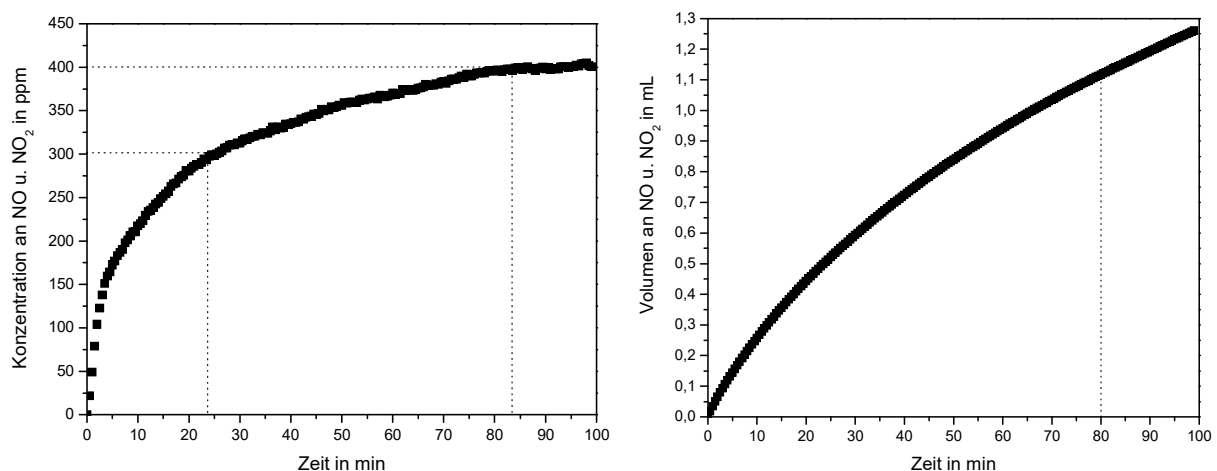
Die Analyse der erhaltenen FTIR-Spektren zeigt, dass die resultierende Gasphase nicht nur Stickstoffdioxid, sondern auch Stickstoffmonoxid enthält. Der zeitliche Konzentrationsverlauf der beiden Stickstoffoxide ist in Abb. 97 dargestellt.



**Abb. 97:** Die Konzentrationen an NO (links) und NO<sub>2</sub> (rechts).

Die Konzentration an NO steigt zu Beginn der Einspeicherung steil an und erreicht nach bereits fünf Minuten ihren Maximalwert von 70 ppm, danach fällt sie ab und nimmt nach etwa einer halben Stunde einen Wert von 40 ppm an, der für die nächsten 40 Minuten konstant bleibt. Anschließend zeigt die Konzentration nochmals einen leichten Anstieg um ca. 5 ppm, bevor sie kontinuierlich wieder abfällt.

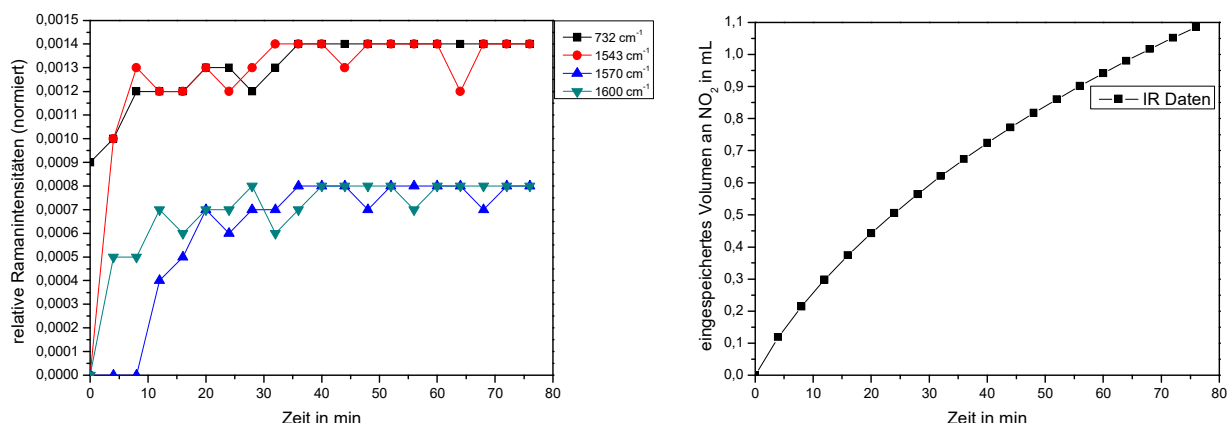
Die Konzentration an NO<sub>2</sub> steigt ebenfalls wie die NO-Konzentration am Anfang der Reaktion am steilsten an, zeigt mit zunehmender Reaktionsdauer dann aber einen anderen Verlauf. Es ist in der Abb. 97 rechts kein Maximalwert oder Abschnitt mit konstanter Konzentration zu erkennen, sondern ein fortlaufender Anstieg der NO<sub>2</sub>-Konzentration, der zu Reaktionsbeginn am intensivsten ist und mit der Zunahme der Reaktionszeit immer langsamer wird bis schließlich die Speicherkapazität des Cerdioxids erschöpft ist und ein konstanter Wert erreicht wird. Die kumulierten Konzentrationen und Volumina der entsprechenden Stickstoffoxide sind in Abb. 98 aufgetragen.



**Abb. 98:** Die kumulierten Konzentrationen und Volumina an NO (links) und NO<sub>2</sub> (rechts).

Entsprechend der Abb. 98 wird über der Versuchsdauer von 100 Minuten ein Volumen von ca. 1,24 mL an Stickstoffdioxid von der  $\text{CeO}_2$ -Probe aufgenommen, nach 80 Minuten sind es 1,12 mL. Wird für die Umrechnung in die Masse wieder die Dichte von  $\text{NO}_2$  zugrunde gelegt, was in Anbetracht der geringen Menge an  $\text{NO}$  angebracht ist, so ergibt sich eine eingespeicherte Masse an Stickstoffdioxid von 4,11 mg, was 0,80% der eingesetzten Masse von 512 mg Cerdioxid entspricht.

Die Gegenüberstellung der relativen Ramanintensitäten und der eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid ist in Abb. 99 zu sehen.



**Abb. 99:** Entwicklung der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei 732, 1543, 1570 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  und der vom Cerdioxid aufgenommenen Menge an Stickstoffdioxid.

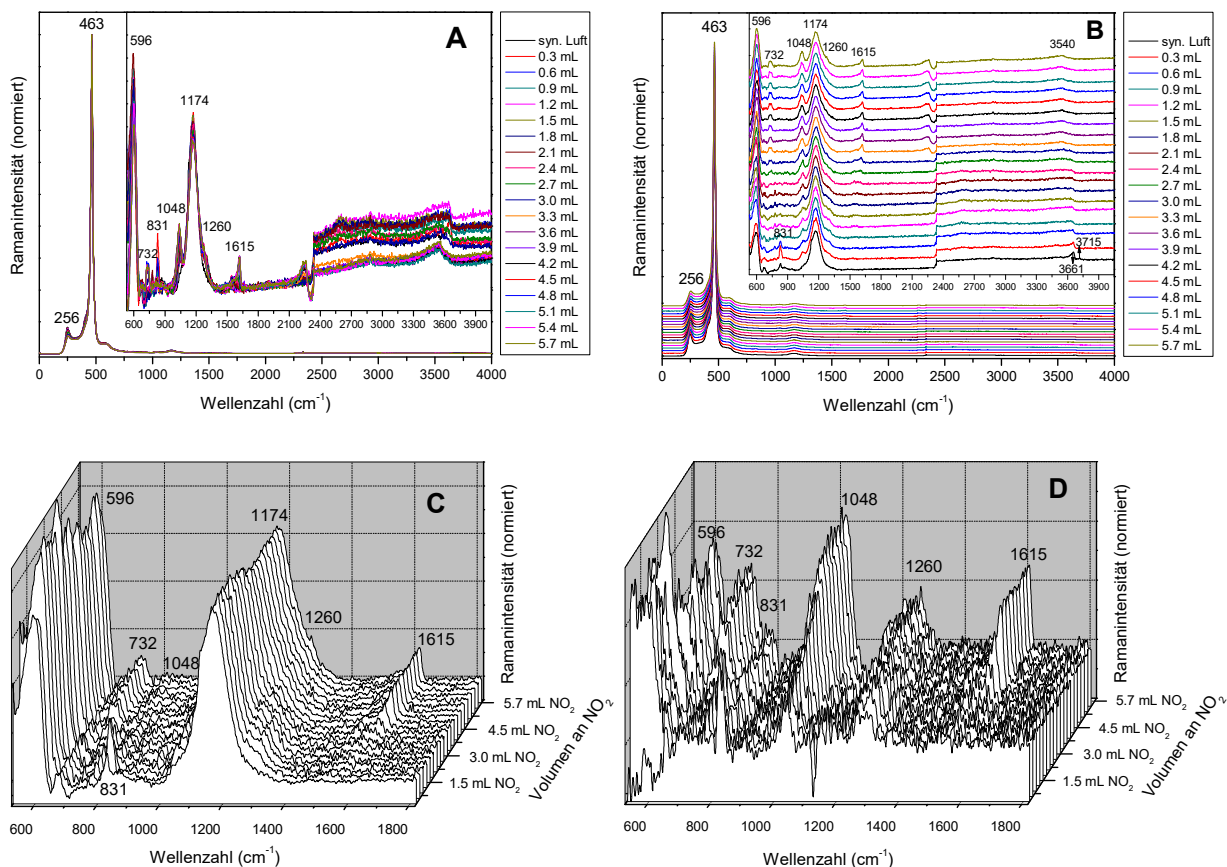
Bei der Betrachtung der Kurvenverläufe in Abb. 99 fällt auf, dass diese sich nicht wesentlich von denen in Abb. 92 unterscheiden als die Einspeicherung bei Raumtemperatur stattfand. Die relativen Intensitäten der Ramanbanden verändern sich nach 36 Minuten nicht mehr, während die FTIR-Spektren auch noch nach 100 Minuten eine Einspeicherung von Stickstoffdioxid in die  $\text{CeO}_2$ -Probe zeigen (vergl. S. 106).

Vergleicht man die Einspeicherung von Stickstoffdioxid in die Probe von Cerdioxid, die bei 450°C kalziniert wurde, bei den verschiedenen Temperaturen, so sieht man, dass bei Raumtemperatur mehr  $\text{NO}_2$  eingespeichert werden kann, als wie bei 200°C. Außerdem fällt auf, dass die Gasphase nach Durchfluss durch das Speichermaterial bei Raumtemperatur nur Stickstoffdioxid enthält, während bei 200°C auch Stickstoffmonoxid im Abgas nachweisbar ist. Die Bildung von Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) konnte auch bei diesem Experiment nicht beobachtet werden.



### 4.3.2 Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 600°C

Wie schon die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid soll nun auch die Einspeicherung von Stickstoffdioxid sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 200°C untersucht werden und zwar ebenfalls in eine CeO<sub>2</sub>-Probe, die nicht bei 450°C, sondern bei 600°C synthetisiert wurde. Die aufgenommenen Ramanspektren sind in Abb. 100 zu sehen.

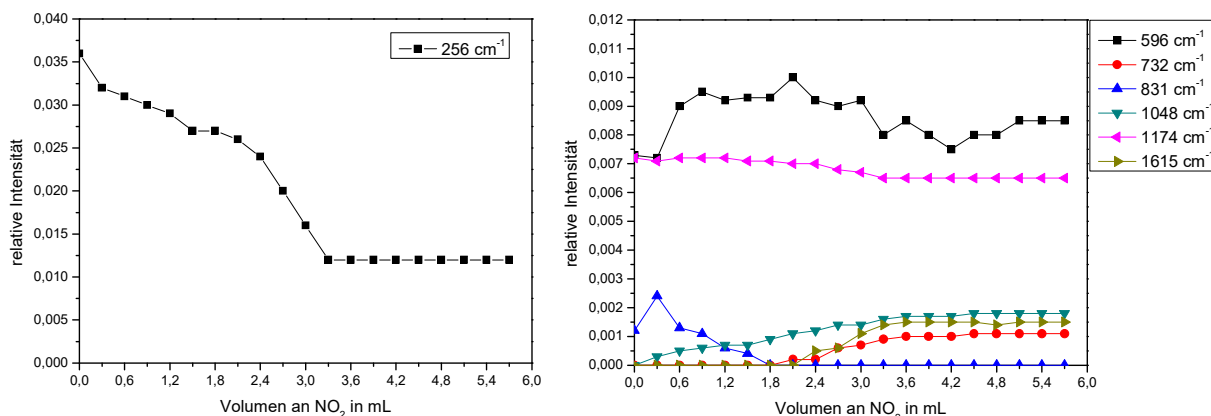


**Abb. 100:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in eine Probe von CeO<sub>2</sub>, die bei 600°C hergestellt wurde. Die Ramanspektren sind wie folgt angeordnet: (Abb. 100A übereinander, Abb. 100B nach steigendem Volumen, Abb. 100C 3D Ansicht und Abb. 100D Differenzspektrum).

Durch die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf die Probe von Cerdioxid lassen sich an den Ramanspektren einige Veränderungen feststellen, wie die Abnahme der Intensität der Banden bei 256 und 1174 cm<sup>-1</sup> und das Verschwinden der Banden bei 3661 cm<sup>-1</sup> und 3715 cm<sup>-1</sup>. Daraus kann geschlossen werden, dass die Symmetrie des CeO<sub>2</sub>-Gitters während der Reaktion erhöht wird und an der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche befindliche Hydroxylgruppen desorbiert werden. Da im Verlauf der Einspeicherung eine breite Bande bei 3540 cm<sup>-1</sup> auftritt ist davon auszugehen, dass außerdem eine Cerhydroxid-Mikrophase entsteht. Bei 831 cm<sup>-1</sup> ist eine scharfe Bande zu erkennen, die mit anhaltender Reaktionsdauer ebenfalls an Intensität verliert und schließlich ganz verschwindet. Die Defektbande bei 596 cm<sup>-1</sup> hingegen nimmt an Intensität zu, wenn



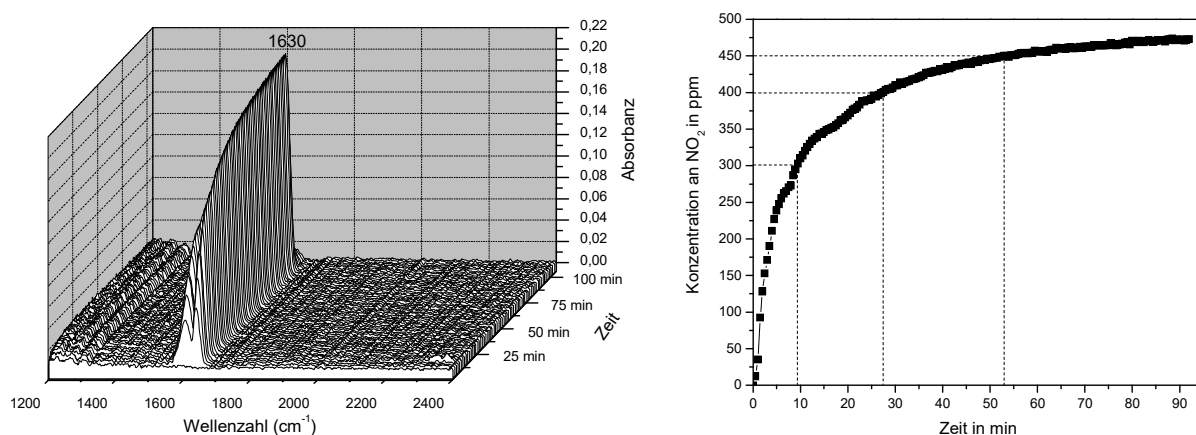
auch nicht in dem Ausmaß wie bei der  $\text{CeO}_2$ -Probe, die bei  $450^\circ\text{C}$  kalziniert wurde, es kommt also auch in diesem Fall durch das  $\text{NO}_2$  zu einer Zunahme der intrinsischen Frenkel-Defekte. Was bei den beiden Proben (Kalziniertemperatur  $450^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ ) ebenfalls identisch ist, ist das Auftreten der gleichen Banden, die stickstoffhaltigen Spezies zugeordnet werden können, dies sind die Banden bei  $732$ ,  $1048$ ,  $1260$  und  $1615\text{ cm}^{-1}$ , vorausgesetzt die Einspeicherung fand jeweils bei Raumtemperatur statt.



**Abb. 101:** Die Änderung der relativen Ramanintensitäten durch die Einwirkung von  $\text{NO}_2$  auf  $\text{CeO}_2$ .

Die während der Einspeicherung von Stickstoffdioxid ablaufenden Reaktionen sind dieselben wie die in Abb. 89.

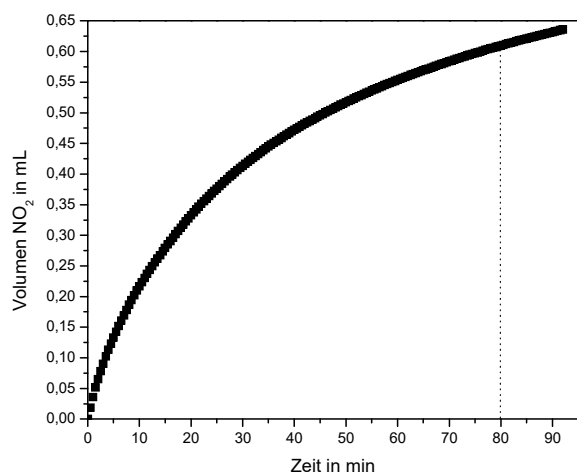
Zur Quantifizierung der eingespeicherten Menge an Stickstoffdioxid sollen wieder die FTIR-Spektren herangezogen werden.



**Abb. 102:** Die FTIR-Spektren des Abgases nach Durchfluss durch bei  $600^\circ\text{C}$  kalziniertes Cerdioxid und die resultierenden Konzentrationen an Stickstoffdioxid.

Die Konzentration an Stickstoffdioxid steigt zu Beginn der Einspeicherung schnell an und erreicht nach etwa 10 Minuten bereits einen Wert von 300 ppm. Danach erfolgt der Anstieg langsamer bis die  $\text{NO}_2$ -Konzentration nach ca. 55 Minuten 450 ppm beträgt.

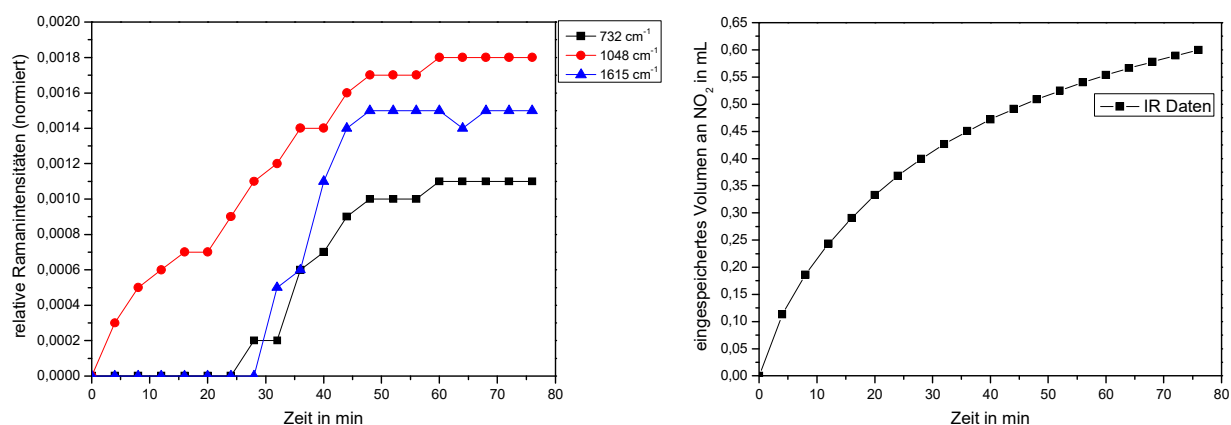
Welches Volumen an Stickstoffdioxid letztendlich eingespeichert wurde ist in Abb. 103 dargestellt.



**Abb. 103:** Das bei Raumtemperatur eingespeicherte Volumen an Stickstoffdioxid in Cerdioxid, welches bei 600°C hergestellt wurde.

Nach 80 Minuten wurde ein Volumen von 0,61 mL NO<sub>2</sub> eingespeichert, was einer Masse von 2,23 mg entspricht. Dies sind bei einem Einsatz von 523 mg Cerdioxid 0,43%.

Schließlich sollen noch die Veränderungen der relativen Ramanintensitäten der Banden bei 732, 1048 und 1615 cm<sup>-1</sup> den Veränderungen der eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid gegenübergestellt werden.

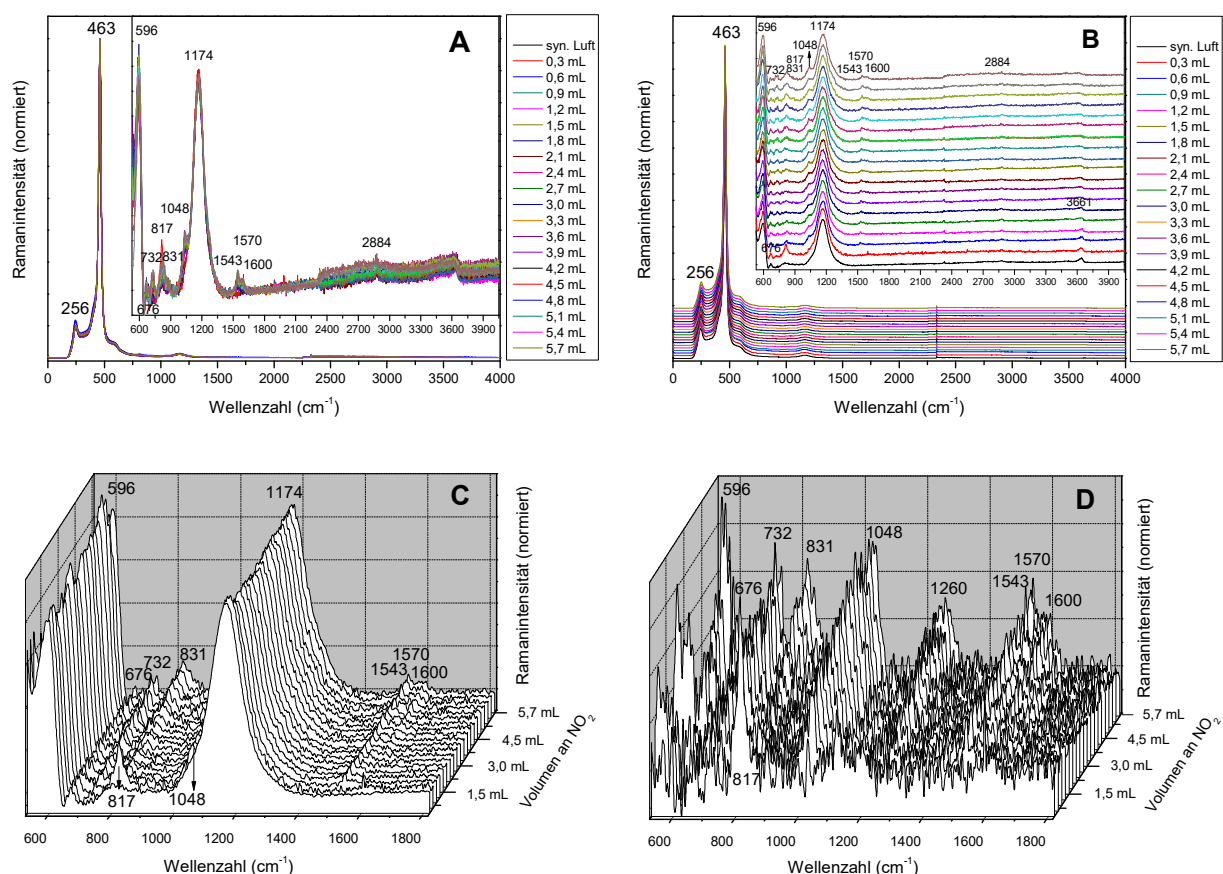


**Abb. 104:** Die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die von den stickstoffhaltigen Adsorbaten resultieren und die eingespeicherten Volumina an Stickstoffdioxid.

Die Verläufe der relativen Ramanintensitäten und der eingespeicherten NO<sub>2</sub>-Mengen sind zwar immer noch sehr verschieden, zeigen aber eine größere Übereinstimmung als wie die Verläufe, die mit der bei 450°C kalzinierten CeO<sub>2</sub>-Probe bestimmt wurden. Auffällig ist allerdings, dass bei den Banden bei 732 und 1615 cm<sup>-1</sup> erst nach über 20 Minuten ein Anstieg der Intensität zu beobachten ist. Der Hauptgrund dafür ist, dass diese beiden Banden generell eine

geringere Intensität als die Bande bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  besitzen und lange im Signal/Rausch Verhältnis untergehen. Dies muss aber beim Vergleichen beachtet werden, weshalb dieser mit Vorsicht durchzuführen ist.

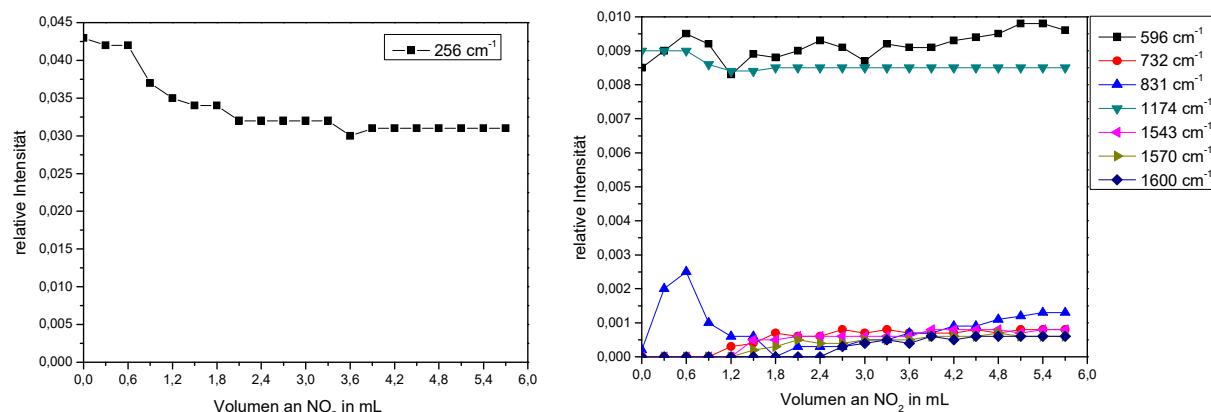
Um zu überprüfen was für einen Einfluss eine höhere Temperatur auf die Speicherfähigkeit der Substanz hat wurde das gleiche Experiment noch mal bei  $200^\circ\text{C}$  mit einer unter den gleichen Bedingungen hergestellten  $\text{CeO}_2$ -Probe durchgeführt. Die Ramanspektren, die während des Versuchs erhalten wurden, können in Abb. 105 betrachtet werden.



**Abb. 105:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  in bei  $600^\circ\text{C}$  synthetisiertem Cerdioxid.

Beträgt die Reaktionstemperatur  $200^\circ\text{C}$ , so lässt sich ebenfalls eine Abnahme der Intensität der Banden bei  $256$  und  $1174\text{ cm}^{-1}$  beobachten, allerdings in bedeutend geringerem Maße als wenn die Einspeicherung bei Raumtemperatur stattfindet. Die Defektbande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  weist einen Anstieg der Intensität auf, der aber wie bei der anderen zu Cerdioxid gehörigen Bande, deutlich geringer ausfällt als bei Raumtemperatur. Ein Unterschied ist, dass zu Beginn der Reaktion eine scharfe Bande bei  $817\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist, die aber schon kurz nach dem Durchfluss des Prüfgases verschwunden ist. Im weiteren Verlauf der Reaktion kommt eine breite Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  zum Vorschein, deren Intensität mit der Reaktionszeit zunimmt. Beide Banden können Peroxid-Spezies zugeordnet werden, die auf der Oberfläche des Cerdi-

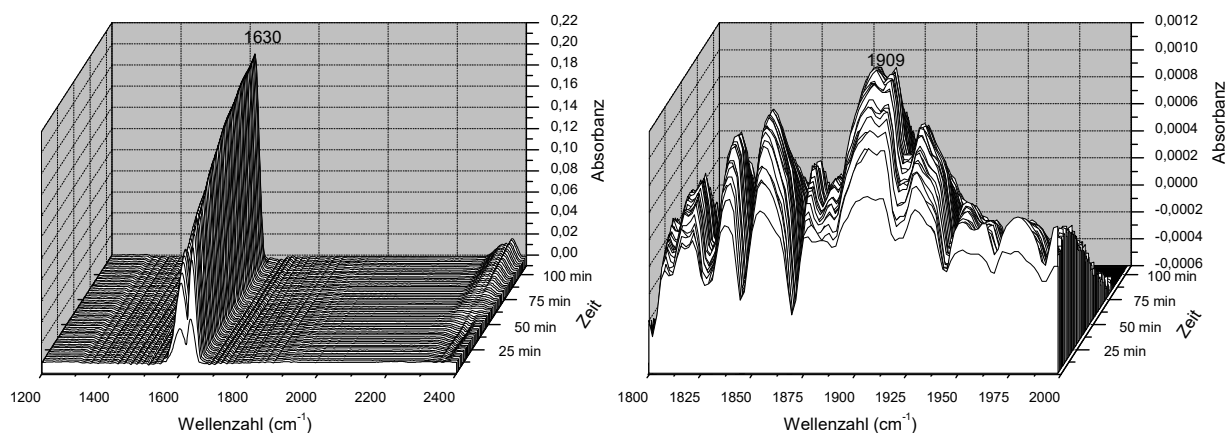
oxids unterschiedlich adsorbiert sind. <sup>[133]</sup> Was die stickstoffhaltigen Spezies angeht, so lässt sich durch die Banden bei 732 und 1048  $\text{cm}^{-1}$  freies, <sup>[140]</sup> durch die Bande bei 1260  $\text{cm}^{-1}$  einzähniges <sup>[146]</sup> und durch die Banden bei 1543, 1570 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  zweizähniges Nitrat <sup>[147]</sup> nachweisen. Verbrücktes Nitrat konnte bei einer Reaktionstemperatur von 200°C im Gegensatz zur Einspeicherung bei Raumtemperatur nicht detektiert werden, wohingegen bei Raumtemperatur keine Bildung von zweizähnigem Nitrat beobachtet werden konnte.



**Abb. 106:** Der Verlauf der relativen Intensitäten der Ramanbanden während der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{CeO}_2$  bei 200°C. Die relative Intensität der Bande bei 1048  $\text{cm}^{-1}$  ist, wie auch bei der  $\text{CeO}_2$ -Probe, die bei 450°C kalziniert wurde, nicht eindeutig bestimmbar, da sie nur als Schulter der Bande bei 1174  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen ist.

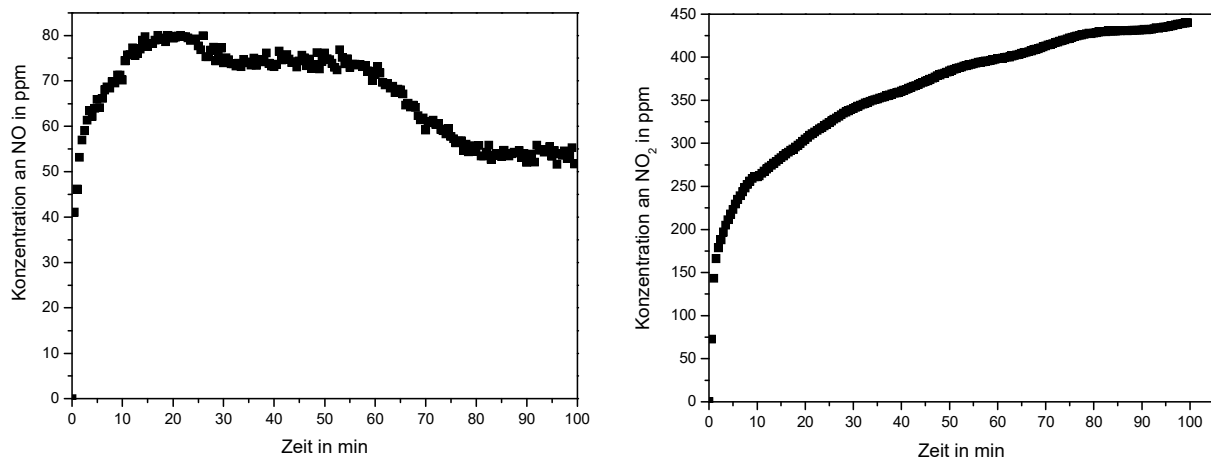
Die chemischen Prozesse, die im Zuge der Einspeicherung ablaufen, lassen sich ebenfalls mit Hilfe der Abb. 95 beschreiben.

Inwiefern sich die Quantität der vom Cerdioxid eingespeicherten Menge an Stickstoffdioxid bei den beiden Temperaturen unterscheidet, soll durch die Analyse der FTIR-Spektren, die von der Gasphase gemacht wurden, bestimmt werden.



**Abb. 107:** Die FTIR-Spektren der resultierenden Gasphase.

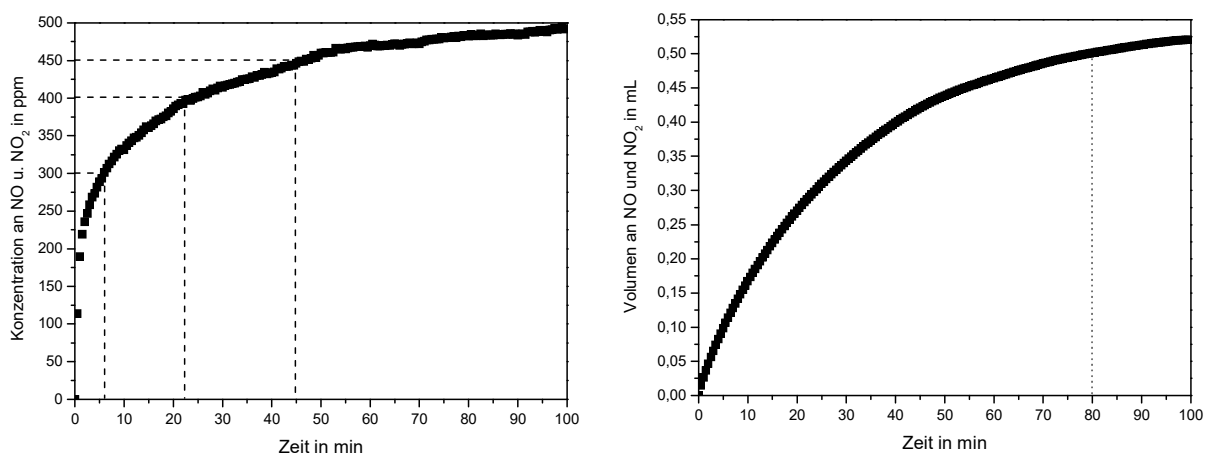
Das Prüfgas besteht nach dem Durchfluss durch das Cerdioxid bei 200°C nicht mehr nur aus Stickstoffdioxid, sondern zu einem gewissen Anteil auch aus Stickstoffmonoxid. Damit zeigt die bei 600°C kalzinierte  $\text{CeO}_2$ -Probe das gleiche Verhalten wie die bei 450°C kalzinierte, bei der das gleiche Ergebnis erhalten wurde. Fand die Reaktion bei Raumtemperatur statt, war bei beiden Proben kein Stickstoffmonoxid in der resultierenden Gasphase nachweisbar. Die Konzentrationen der beiden Stickstoffoxide sind in Abb. 108 dargestellt.



**Abb. 108:** Die Konzentrationen der beiden Stickstoffoxide NO und  $\text{NO}_2$ .

Die Konzentration des Stickstoffmonoxids steigt am Anfang der Einspeicherung steil an bis sie nach ca. 15 Minuten ihren Maximalwert von 80 ppm erreicht, danach fällt sie in einem Zeitintervall von knapp fünf Minuten leicht ab auf 75 ppm. Dieser Wert bleibt dann für etwa eine halbe Stunde konstant, und fällt anschließend innerhalb von 20 Minuten auf 50 ppm ab. Diese Konzentration verändert sich dann bis zum Ende der Einspeicherung nicht mehr.

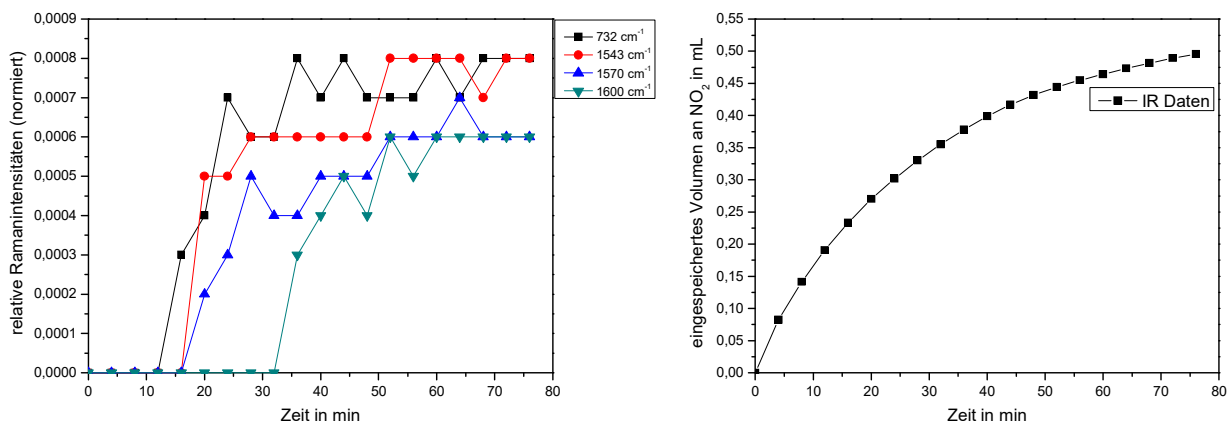
Die Konzentration des Stickstoffdioxids steigt zu Beginn ebenfalls steil an, mit dem Fortschreiten der Reaktion wird dieser Anstieg immer langsamer bis am Ende der Einspeicherung die Konzentration des  $\text{NO}_2$  im Abgas nahe bei 450 ppm liegt. In Abb. 109 sind die addierten Konzentrationen und Volumina von NO und  $\text{NO}_2$  in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.



**Abb. 109:** Die addierten Konzentrationen und Volumina der eingespeicherten Stickstoffoxide.

Bei einer Reaktionstemperatur von 200°C und einer Reaktionsdauer von 80 Minuten wird von der CeO<sub>2</sub>-Probe ein Volumen von etwa 0,50 mL Stickstoffoxid aufgenommen. Dies entspricht einer Masse (vorausgesetzt es wird mit der Dichte von Stickstoffdioxid umgerechnet) von 1,83 mg bzw. 0,39% der Masse von 468 mg Cerdioxid.

In Abb. 110 sind die relativen Intensitäten der Ramanbanden und die Volumina an eingespeichertem Stickstoffoxid gegenübergestellt.



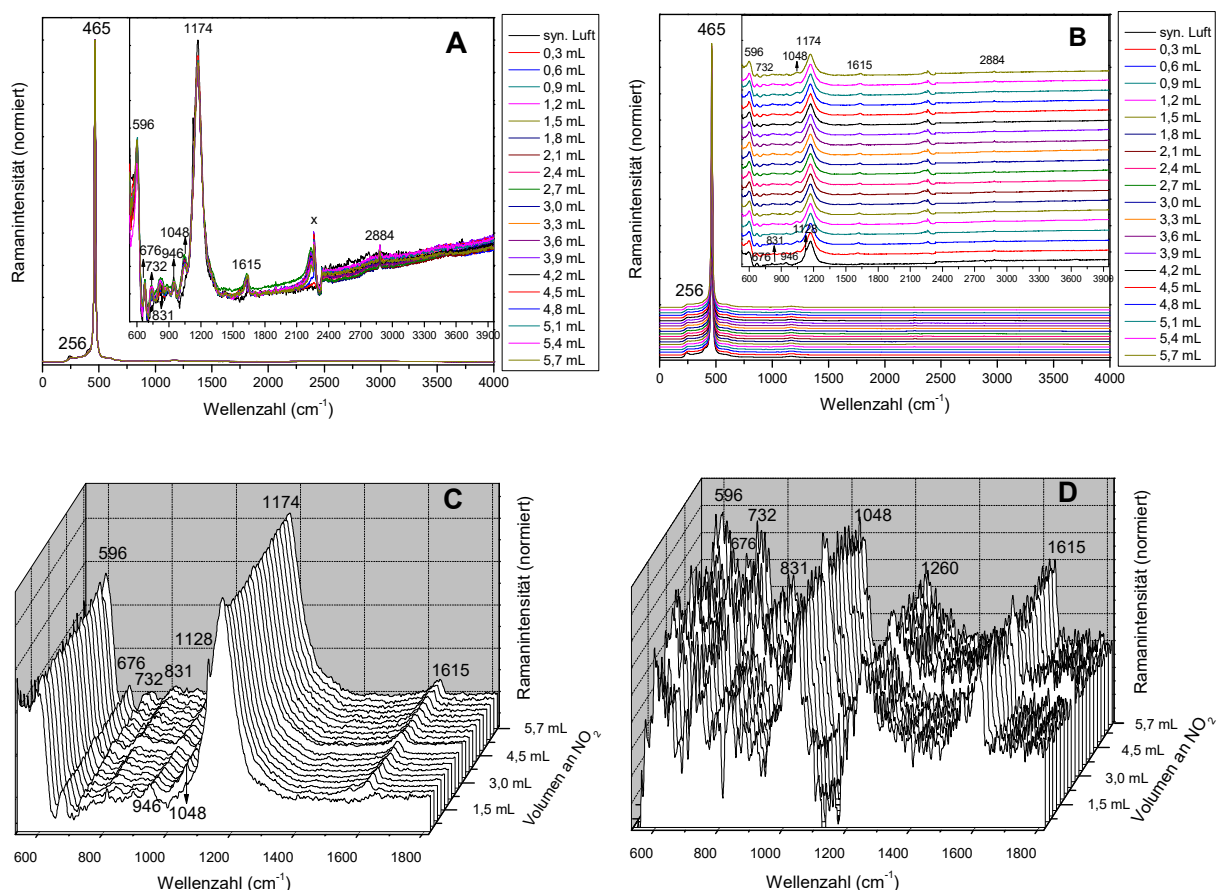
**Abb. 110:** Die Veränderungen der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei 732, 1543, 1570 und 1600 cm<sup>-1</sup> und die Zunahme der vom Cerdioxid chemisorbierten Menge an Stickstoffoxid.

Was die Verläufe der relativen Ramanintensitäten und der eingespeicherten Volumina an NO<sub>2</sub> angeht, so können bei 200°C fast genau die gleichen Aussagen getroffen werden wie bei Raumtemperatur. Die Übereinstimmung scheint bei der CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 600°C kalziniert wurde größer zu sein, als wie bei der 450°C synthetisierten, aber dieser Vergleich ist mit Vorsicht zu handhaben, da aufgrund des schlechten Signal/Rausch Verhältnisses erst nach 12 Minuten ein Anstieg der Intensität einer Ramanbande (732 cm<sup>-1</sup>) zu verzeichnen war und die Intensität der Ramanbande bei 1048 cm<sup>-1</sup>, die von allen Nitratbanden normalerweise die größte ist, nicht eindeutig bestimmbar war, da sie nur als Schulter der Bande bei 1174 cm<sup>-1</sup> auftrat.

Beim Vergleich der Einspeicherungen wird ersichtlich, dass unter beiden Bedingungen NO<sub>2</sub> vom CeO<sub>2</sub> eingespeichert wird, allerdings ist die eingespeicherte Menge bei 200°C deutlich geringer als bei Raumtemperatur. Ein weiterer Unterschied ist beim Ablauf der Einspeichervorgänge zu beobachten, zwar entstehen bei beiden Temperaturen freies und einzähniges Nitrat, aber bei 200°C wird zusätzlich zweizähniges Nitrat gebildet und bei Raumtemperatur verbrücktes Nitrat. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Banden bei 732 und 1048 cm<sup>-1</sup> (also die Banden, die den Schwingungen des freien Nitrats zugeordnet werden) bei einer Reaktionstemperatur von 200°C ihre maximale Intensität schneller erreichen als bei Raumtemperatur. <sup>[151]</sup> Desweiteren muss erwähnt werden, dass bei Raumtemperatur im Abgas nur NO<sub>2</sub> detektiert wurde, während bei 200°C auch die Bildung von NO zu beobachten war.

### 4.3.3 Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 750°C

Die Versuchsreihe zur Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid soll so fortgesetzt werden, indem nun Cerdioxid verwendet wird, das durch Kalzinierung bei 750°C hergestellt wurde. Die Temperaturen bei denen die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Cerdioxid stattfand betrugen wieder Raumtemperatur und 200°C. Bei Raumtemperatur wurden folgende Ramanspektren erhalten.

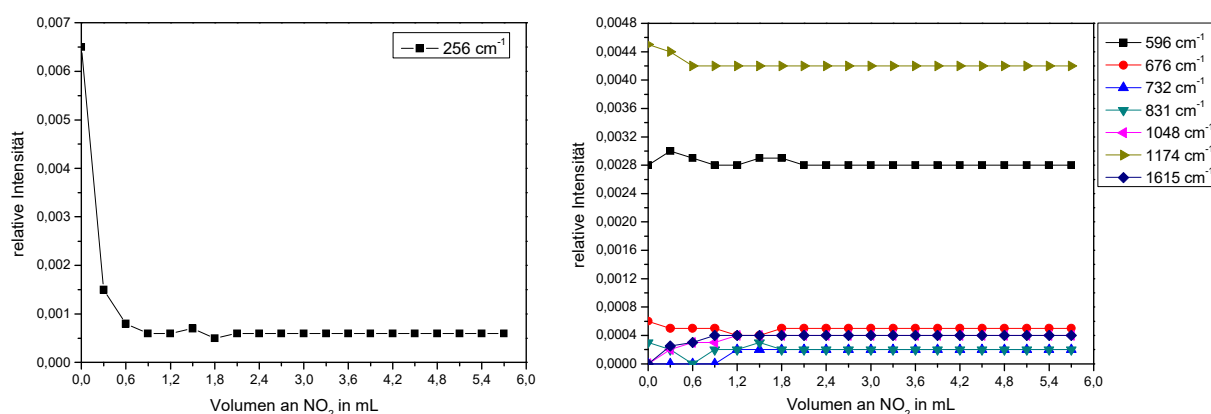


**Abb. 111:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 750°C hergestellt wurde.

Die Banden bei 676 und 1174 cm<sup>-1</sup>, also die Banden, die zu den longitudinal optischen Moden 2. Ordnung des CeO<sub>2</sub>-Gitters gehören, zeigen nach dem Durchfluss von NO<sub>2</sub> kaum Veränderungen. Die Defektbande bei 596 cm<sup>-1</sup> zeigt ebenso wie die zwei Banden bei 676 und 1174 cm<sup>-1</sup> keine merkliche Veränderung durch NO<sub>2</sub>, die Anzahl an intrinsischen Frenkel-Defekten ändert sich bei dieser CeO<sub>2</sub>-Probe offensichtlich nicht. Die F<sub>2g</sub>-Vibrationsmode findet sich bei 465 cm<sup>-1</sup> wieder und ist damit im Vergleich zu den beiden anderen Proben von Cerdioxid um zwei Wellenzahlen verschoben, dieser Effekt ist bekannt und rührt von der durch die höhere Kalziniertemperatur verursachte Zunahme der Kristallitgröße im Cerdioxid her. [144] Die Bande bei 946 cm<sup>-1</sup> stammt von einer Peroxid-Adspezies [145] und bleibt eben-



falls nach der Einwirkung von  $\text{NO}_2$  unverändert. Im Wellenzahlbereich der Peroxide ist eine Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, diese ist breit und von sehr schwacher Intensität, die zwar zu Beginn der Exposition gegenüber  $\text{NO}_2$  zunimmt, aber dennoch über den gesamten Verlauf der Einspeicherung schwach bleibt. Im jeweils ersten Ramanspektrum in Abb. 111 ist eine Bande bei  $1128\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, hierbei handelt es sich um ein auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche befindliches Superoxid, <sup>[133]</sup> es verschwindet schon nach dem ersten Kontakt des Cerdioxids mit dem Stickstoffdioxid, diese Spezies sind generell nicht besonders stabil und zersetzen sich leicht. <sup>[133]</sup> Was die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte betrifft, so entstehen die Spezies, die aufgrund der vorherigen Ergebnisse bei Raumtemperatur zu erwarten waren. Dazu gehören freies Nitrat, nachgewiesen durch die Banden bei  $732$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$ , <sup>[140]</sup> einzähniges Nitrat, nachgewiesen durch die Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  <sup>[146]</sup> und verbrücktes Nitrat, nachgewiesen durch die Bande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$ . <sup>[147]</sup> Von den verschiedenen Hydroxylgruppen ist nur die zweifach koordinierte Oberflächen-Hydroxylgruppe auf  $\text{Ce(IV)}$ -Atomen nachweisbar, die durch die Bande bei  $3661\text{ cm}^{-1}$  angezeigt wird, <sup>[142]</sup> und auch diese ist nur beim ersten Ramanspektrum, das dem von Cerdioxid nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft entspricht, vorhanden. Ansonsten ist noch eine Bande bei  $2884\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die eine Folge der symmetrischen C–H-Streckschwingung von Methylgruppen ist <sup>[141]</sup> und wohl von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen auf der Oberfläche des Cerdioxids stammt. Die Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  verliert an Intensität, sobald das Cerdioxid mit dem Stickstoffdioxid in Berührung kommt, danach treten an dieser Bande keine Veränderungen mehr auf. Eine Übersicht über die relativen Intensitäten der Ramanbanden gibt Abb. 112.

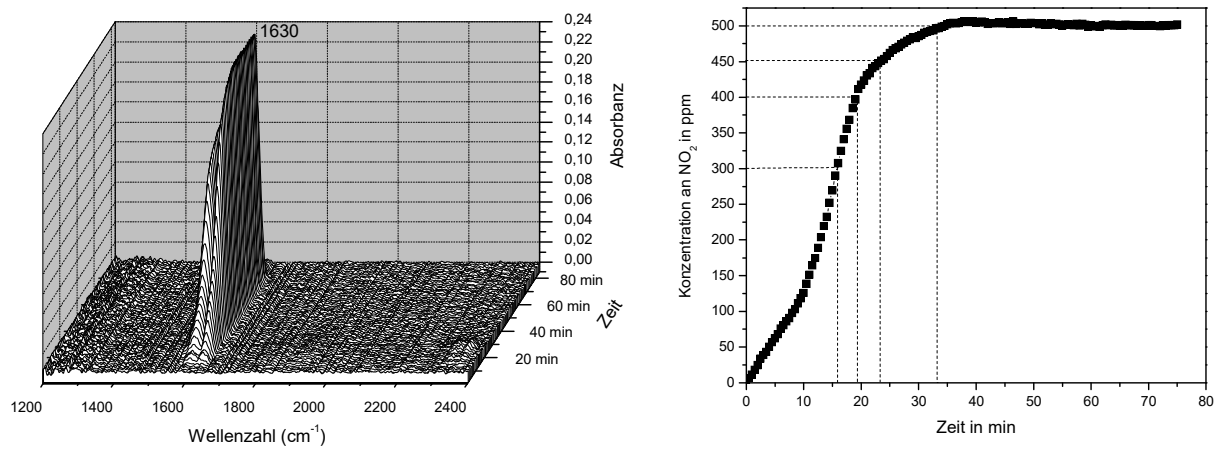


**Abb. 112:** Die Veränderungen der relativen Intensitäten der Ramanbanden während der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur in bei  $750^\circ\text{C}$  kalziniertes  $\text{CeO}_2$ .

Die Reaktionen, die zwischen dem Stickstoffdioxid und dem Cerdioxid ablaufen, können mit Abb. 89 beschrieben werden.

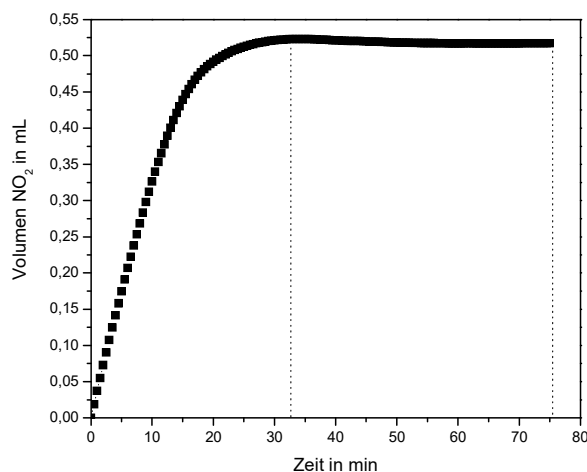


Um zu bestimmen was für einen Einfluss die Erhöhung der Kalzinertemperatur von 600°C auf 750°C auf die Speicherfähigkeit des Cerdioxids hat, wurden die FTIR-Spektren der resultierenden Gasphase ausgewertet.



**Abb. 113:** Die Gasphasen-FTIR-Spektren nach Durchfluss von NO<sub>2</sub> durch bei 750°C kalziniertes CeO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (links) und die Konzentrationen an Stickstoffdioxid im Abgas (rechts).

Die Konzentration an Stickstoffdioxid in der Abgasphase steigt kontinuierlich an bis nach ca. 33 Minuten wieder der Anfangswert von 500 ppm erreicht wird. Die Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in diese CeO<sub>2</sub>-Probe ist also nach gut einer halben Stunde beendet und das Material kann kein weiteres Stickstoffdioxid mehr aufnehmen. Welches Volumen an NO<sub>2</sub> innerhalb dieses Zeitintervalls vom Cerdioxid aus dem Prüfgas entfernt wurde ist in Abb. 114 dargestellt.

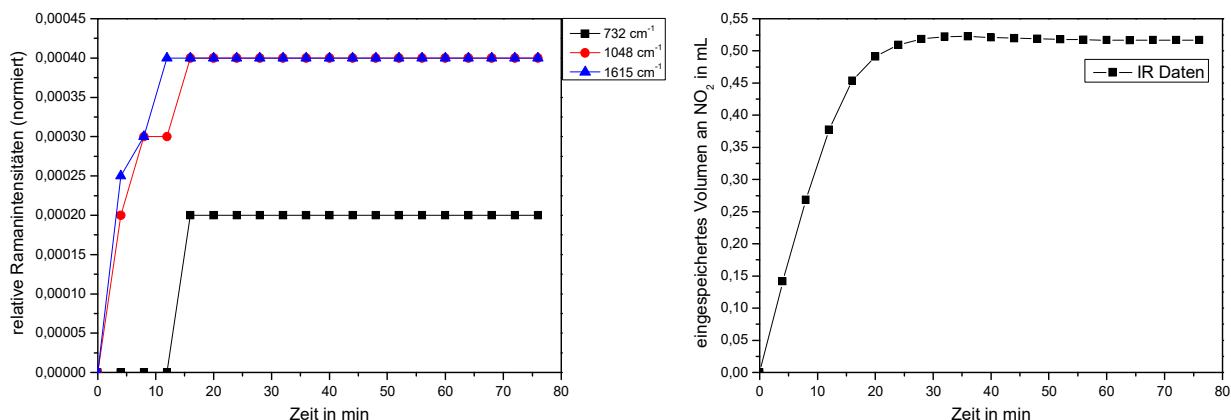


**Abb. 114:** Das Volumen an NO<sub>2</sub>, das bei Raumtemperatur von der bei 750°C synthetisierten CeO<sub>2</sub>-Probe aus dem Prüfgas entfernt wurde.

Während des ca. eine halbe Stunde dauernden Einspeicherungsvorgangs wird vom Cerdioxid bei Raumtemperatur in etwa ein Volumen von 0,51 mL Stickstoffdioxid eingespeichert. Die Versuchsdauer dieses Experiments war diesmal geringer als 80 Minuten, aber es ist zu erkennen, dass sich das eingespeicherte Volumen auch nach 76 Minuten nicht mehr verändert hatte

und weiterhin 0,51 mL betrug, was einer Masse von 1,87 mg entspricht bzw. 0,31% der eingesetzten Masse an Speichermaterial von 610 mg.

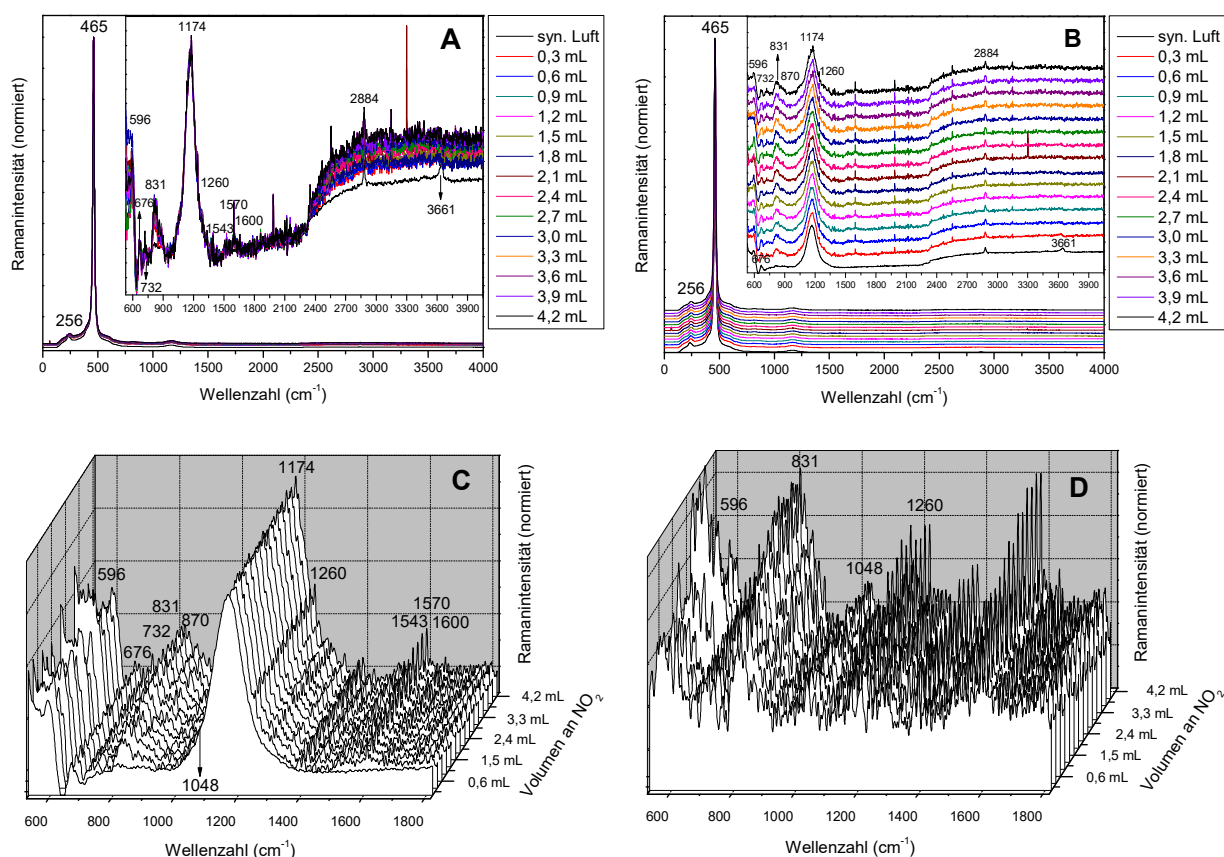
Es sollen wiederum, wie bei den anderen Experimenten zuvor auch, die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die durch die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte hervorgerufen werden und die vom Cerdioxid aus dem Prüfgas entfernten Volumina an Stickstoffdioxid einander gegenübergestellt werden.



**Abb. 115:** Die relativen Ramanintensitäten der Banden bei 732, 1048 und 1615 cm<sup>-1</sup>, und die eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid.

Es ist zu erkennen, dass die Analyse der Ramanbanden das Ende der Einspeicherung des Stickstoffdioxids bereits nach 16 Minuten anzeigt und damit zu einem früheren Zeitpunkt als die Auswertung der FTIR-Spektren, wonach die Reaktion erst nach gut 33 Minuten beendet ist. Diese Beobachtung, dass die Ramanspektren einen früheren Endzeitpunkt der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> anzeigen als die FTIR-Spektren ist nicht neu und konnte auch schon bei den beiden anderen CeO<sub>2</sub>-Proben gemacht werden, die bei 450°C bzw. 600°C kalziniert wurden. Neu ist aber, dass die Zeitpunkte an denen jeweils mit der Raman- und der FTIR-Spektroskopie das Ende der NO<sub>2</sub>-Einspeicherung bestimmt wurde nicht mehr soweit auseinanderliegen wenn Cerdioxid verwendet wird, welches bei 750°C kalziniert wurde. Als Grund dafür ist die insgesamt relativ kurze Reaktionsdauer von knapp einer halben Stunde anzuführen, die möglicherweise auf die geringe spezifische Oberfläche der CeO<sub>2</sub>-Probe zurückzuführen ist, weil die dann ebenfalls nur in geringer Menge zur Verfügung stehenden aktiven Zentren schnell von NO<sub>2</sub>-Molekülen besetzt sind.

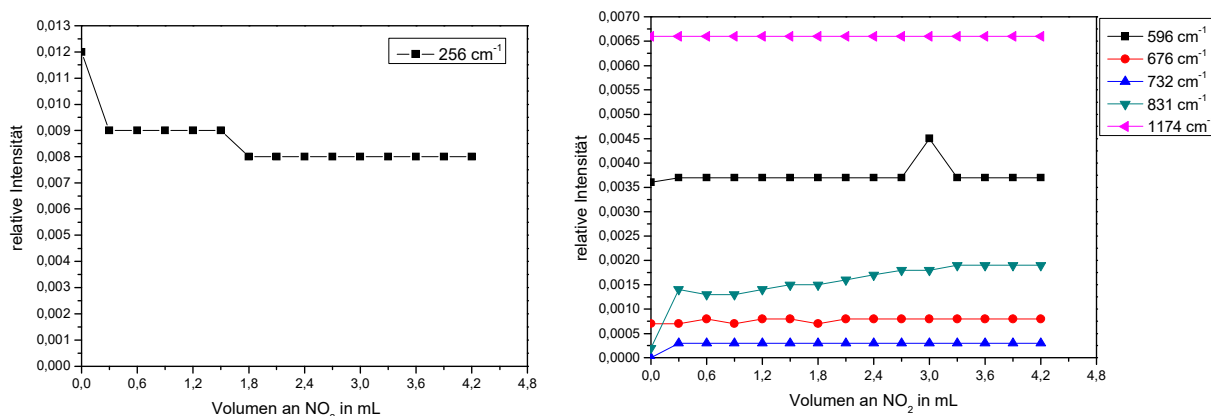
Als nächstes soll die Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in die gleiche CeO<sub>2</sub>-Probe untersucht werden, nur dass die Reaktionstemperatur diesmal nicht Raumtemperatur, sondern 200°C beträgt. Die aufgenommenen Ramanspektren sind in Abb. 116 (dark subtract und cosmic ray filter waren ausnahmsweise nicht eingeschaltet) zu sehen.



**Abb. 116:** Die Ramanspektren (Exposure: 120, Accumulation: 2) der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$  in einer bei  $750^\circ\text{C}$  kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Probe.

Die Banden bei  $596$ ,  $676$  und  $1174\text{ cm}^{-1}$ , also die Banden, die den Phononenschwingungen des  $\text{CeO}_2$ -Gitters zuzuordnen sind, zeigen bei einer Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  keine Veränderungen mehr durch die Einwirkung von  $\text{NO}_2$ . Offensichtlich hat Stickstoffdioxid keinen Einfluss mehr auf das Cerdioxid selbst, es entstehen aber wieder die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte, die bei  $200^\circ\text{C}$  aufgrund der vorher durchgeführten Experimente zu erwarten waren. Diese sind freies ( $732$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$ ), einzähniges ( $1260\text{ cm}^{-1}$ ) und zweizähniges Nitrat ( $1543$ ,  $1570$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Gemeinsam ist den Nitrat-Banden, dass sie allesamt nur eine geringe relative Intensität aufweisen. So tritt die zu freiem Nitrat gehörende Bande bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  genau wie die zu einzähnigem Nitrat gehörende Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  als Schulter der longitudinal optischen Mode des  $\text{CeO}_2$ -Gitters bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  auf und werden erst im Differenzspektrum in Abb. 116D deutlich sichtbar. Die drei Banden des zweizähnigen Nitrats bei  $1543$ ,  $1570$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  haben sogar eine so niedrige Intensität, dass sie nur als leichte Erhebungen in den Ramanspektren zu erkennen sind. Interessante Beobachtungen lassen sich auch im Wellenzahlbereich der Peroxid-Banden machen, denn vor dem Durchfluss des Prüf-gases befindet sich dort nur eine kleine Erhebung, aber schon nach einer Zeitdauer von vier Minuten sind bei  $831$  und  $870\text{ cm}^{-1}$  zwei breite Banden zu sehen, was die Bildung von Per-

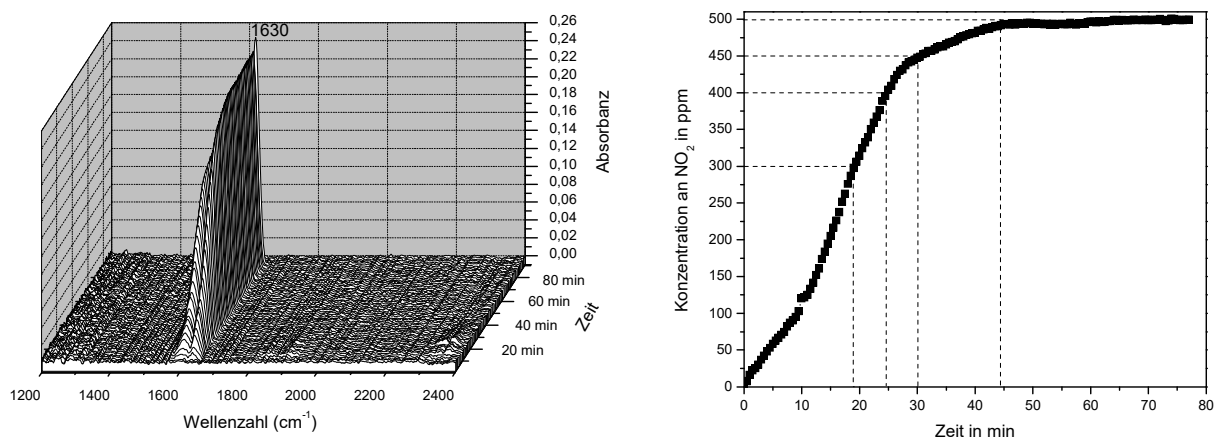
oxid-Spezies unterschiedlicher Agglomeration anzeigt. Die Intensitäten dieser Peroxid-Banden nehmen im weiteren Verlauf der Einspeicherung sogar noch geringfügig zu. Hydroxylgruppen ( $3661\text{ cm}^{-1}$ ) befinden sich hingegen nur auf der vorbehandelten Probe, sobald sie mit dem Stickstoffdioxid in Kontakt kommt verschwinden diese. Die Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  zeigt nur zu Beginn der Reaktion eine kleine Abnahme ihrer Intensität und danach keine Veränderung mehr, weshalb es in diesem Fall naheliegt sie einer Phononenschwingung des Cerdioxids zuzuordnen.



**Abb. 117:** Die Änderungen der Ramanintensitäten mit dem Fortschreiten der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit CeO<sub>2</sub> bei 200°C. Die Intensität der Bande bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  wurde nicht bestimmt, weil sie nur als Schulter der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  auftritt und die Intensitäten der Banden bei  $1543$ ,  $1570$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  nicht, weil ihre Intensitäten dafür zu gering sind.

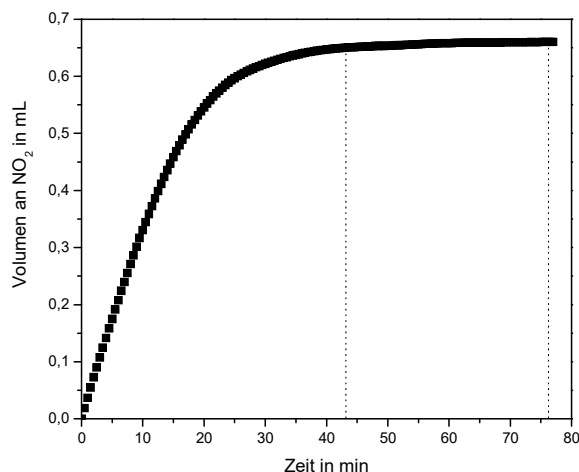
Die ablaufenden chemischen Prozesse lassen sich mit Abb. 95 darstellen.

Die Quantifizierung der eingespeicherten Menge an Stickstoffdioxid erfolgte wie in allen Versuchen vorher auch mit der FTIR-Spektroskopie. Die FTIR-Spektren der Gasphase sind in Abb. 118 gezeigt.



**Abb. 118:** Die FTIR-Spektren der Gasphase bei 200°C (links) und der Konzentrationsverlauf des Stickstoffdioxids (rechts).

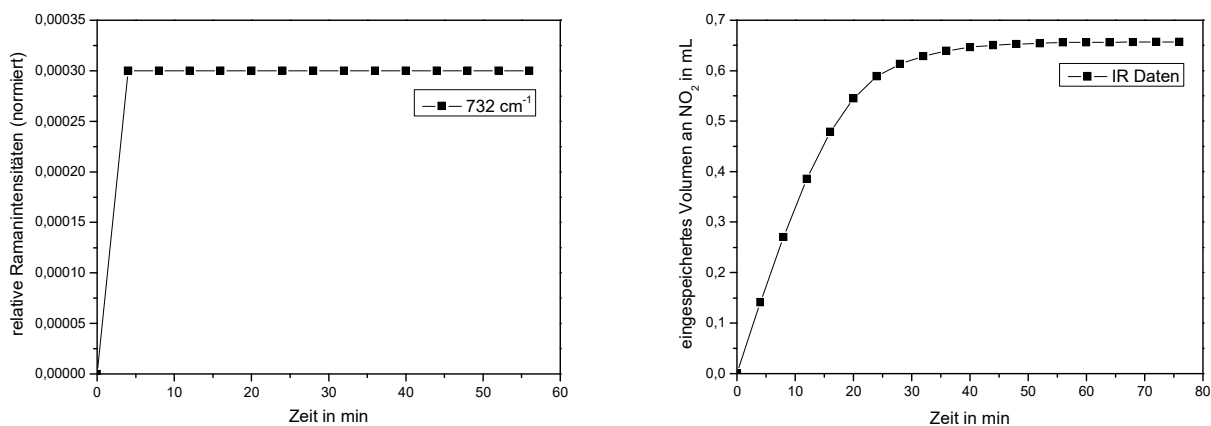
Der Konzentrationsverlauf des Stickstoffdioxids hat bei 200°C nahezu das gleiche Aussehen wie bei Raumtemperatur, nämlich einen kontinuierlichen Anstieg bis die Speicherkapazität des Cerdioxids erschöpft ist und wieder die Eingangskonzentration von 500 ppm erreicht wird, was nach etwa einer drei viertel Stunde der Fall ist. Wie viel letztendlich an Stickstoffdioxid durch Einspeicherung in Cerdioxid aus dem Gasstrom entfernt wurde ist in Abb. 119 veranschaulicht. Die Bildung von NO wurde nicht beobachtet.



**Abb. 119:** Das bei 200°C von der bei 750°C hergestellten CeO<sub>2</sub>-Probe entfernte Volumen an NO<sub>2</sub> aus dem Gasstrom.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass während des gut 45 Minuten dauernden Einspeichervorgangs ein Volumen von ca. 0,65 mL NO<sub>2</sub> vom CeO<sub>2</sub> aufgenommen wurde, was gleich einer Masse von 2,38 mg ist. Dies wiederum entspricht bei einer Masse von 580 mg Speichersubstanz 0,41% von dieser. Bei Ende der Versuchsdauer nach 76 Minuten hatte sich das Volumen des eingespeicherten NO<sub>2</sub> nicht verändert, es lag weiterhin bei 0,65 mL.

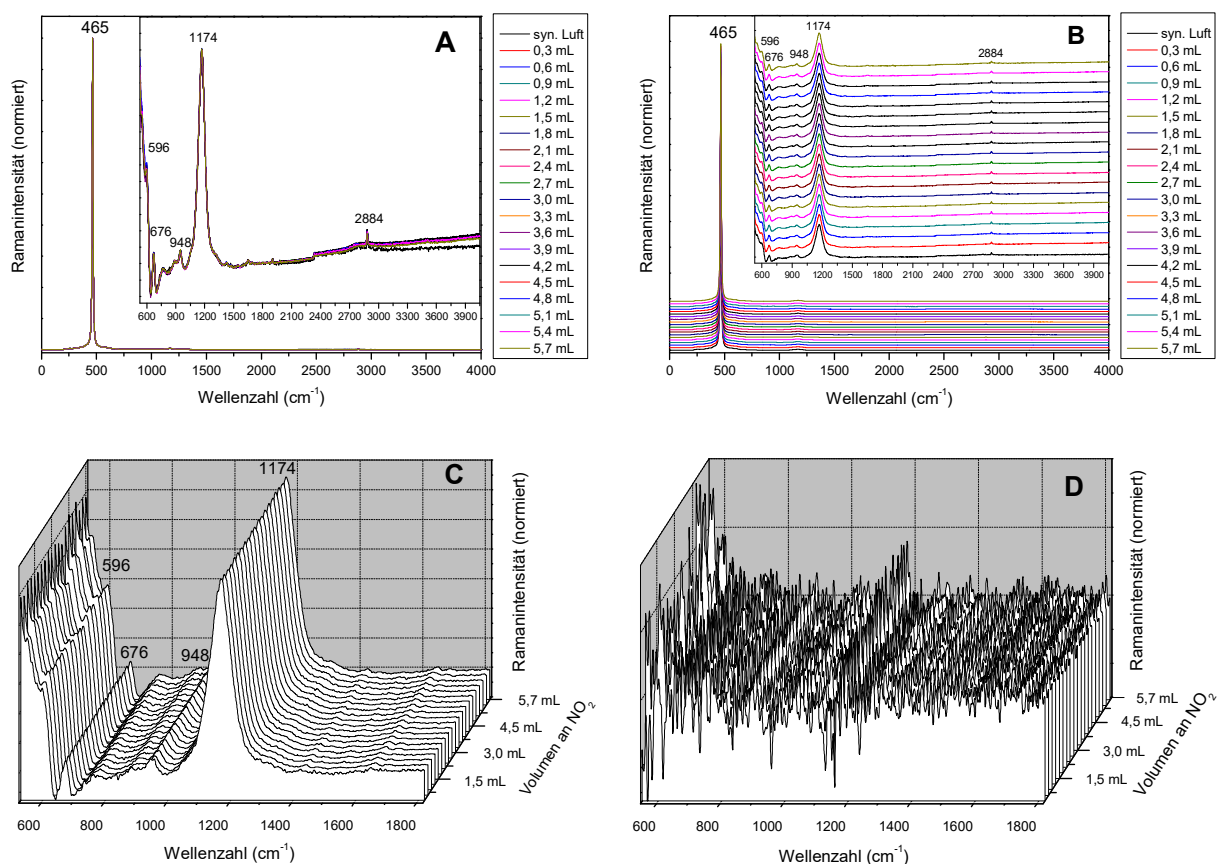
In Abb. 120 ist die Gegenüberstellung der relativen Ramanintensitäten und der eingespeicherten Volumina an NO<sub>2</sub> zu sehen.



**Abb. 120:** Die relativen Intensitäten der Ramanbande bei 732 cm<sup>-1</sup> und die eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid. Aus genannten Gründen ist nur die Bande bei 732 cm<sup>-1</sup> für die Gegenüberstellung verwertbar.

#### 4.3.4 Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> kalziniert bei 900°C

Zum Abschluss der Versuchsreihe zur Untersuchung der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid, das durch Kalzinierung von Cer(III)nitrat-Hexahydrat bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurde, soll die Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in eine Probe von CeO<sub>2</sub>, die bei 900°C synthetisiert wurde, bei Raumtemperatur und bei 200°C mit der Raman- und der FTIR-Spektroskopie untersucht werden. Die erhaltenen Ramanspektren befinden sich in Abb. 121.

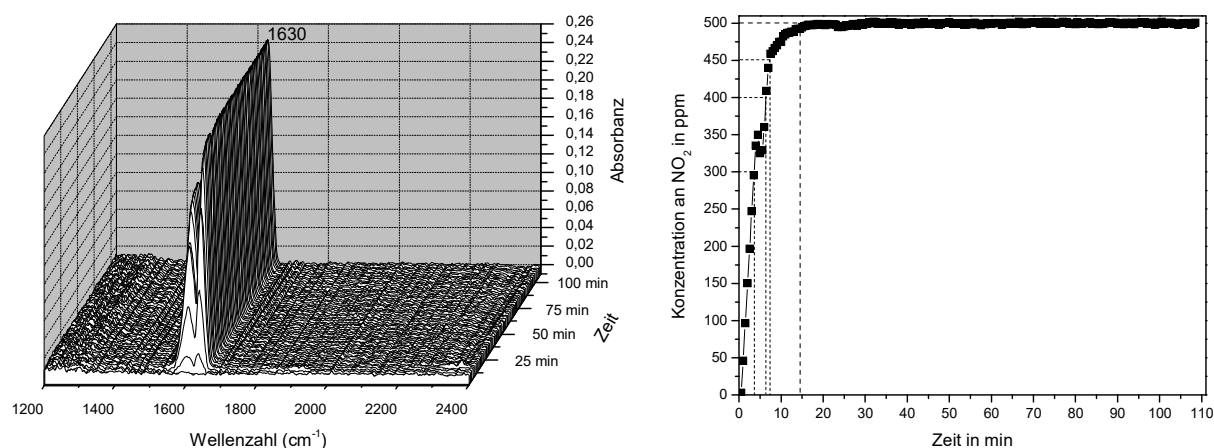


**Abb. 121:** Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in eine CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 900°C synthetisiert wurde.

In den Ramanspektren sind keine Banden zu erkennen, die stickstoffhaltigen Spezies zugeordnet werden können. Die Banden bei 465, 596, 676 und 1174 cm<sup>-1</sup> gehören zu Phononenschwingungen des CeO<sub>2</sub>-Gitters, [127,135] die Bande bei 948 cm<sup>-1</sup> zu einer Peroxid-Adspezies [145] und die Bande bei 2884 cm<sup>-1</sup> zu Methylgruppen von Kohlenwasserstoffen. [141]

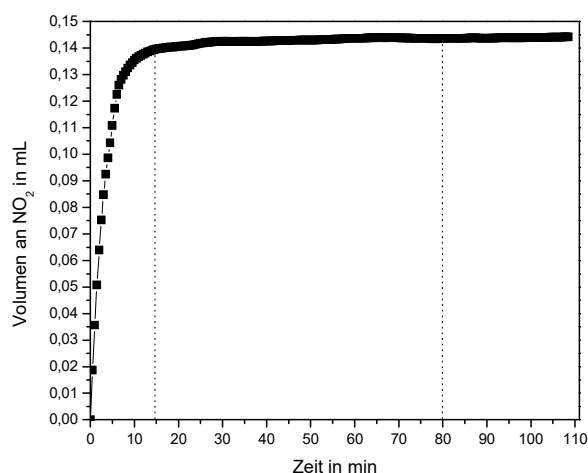
Während des Versuchsablaufs sind keine Änderungen an den Intensitäten der Banden zu erkennen, was darauf hinweist, dass am Cerdioxid selbst keine Veränderungen stattfinden. Stickstoffdioxid wird in Cerdioxid, das einer Temperatur von 900°C ausgesetzt war offensichtlich nicht mehr eingespeichert, möglicherweise aufgrund der daraus folgenden geringen spezifischen Oberfläche und der damit einhergehenden niedrigen Anzahl an aktiven Zentren.

Ob in der Tat keine Einspeicherung mehr von Stickstoffdioxid stattfindet, soll mit der FTIR-Spektroskopie bestimmt werden (Abb.122).



**Abb. 122:** Die FTIR-Spektren des Abgases (links) und die Konzentration von NO<sub>2</sub> in diesem (rechts).

Die Konzentration des Stickstoffdioxids zeigt einen rasant sprunghaften Anstieg. Bereits nach einer viertel Stunde ist die Anfangskonzentration an NO<sub>2</sub> von 500 ppm wieder erreicht und die Einspeicherung beendet. Was für eine Menge an Stickstoffdioxid in dieser verhältnismäßig kurzen Zeit vom Cerdioxid aufgenommen wurde ist in Abb. 123 zu sehen.



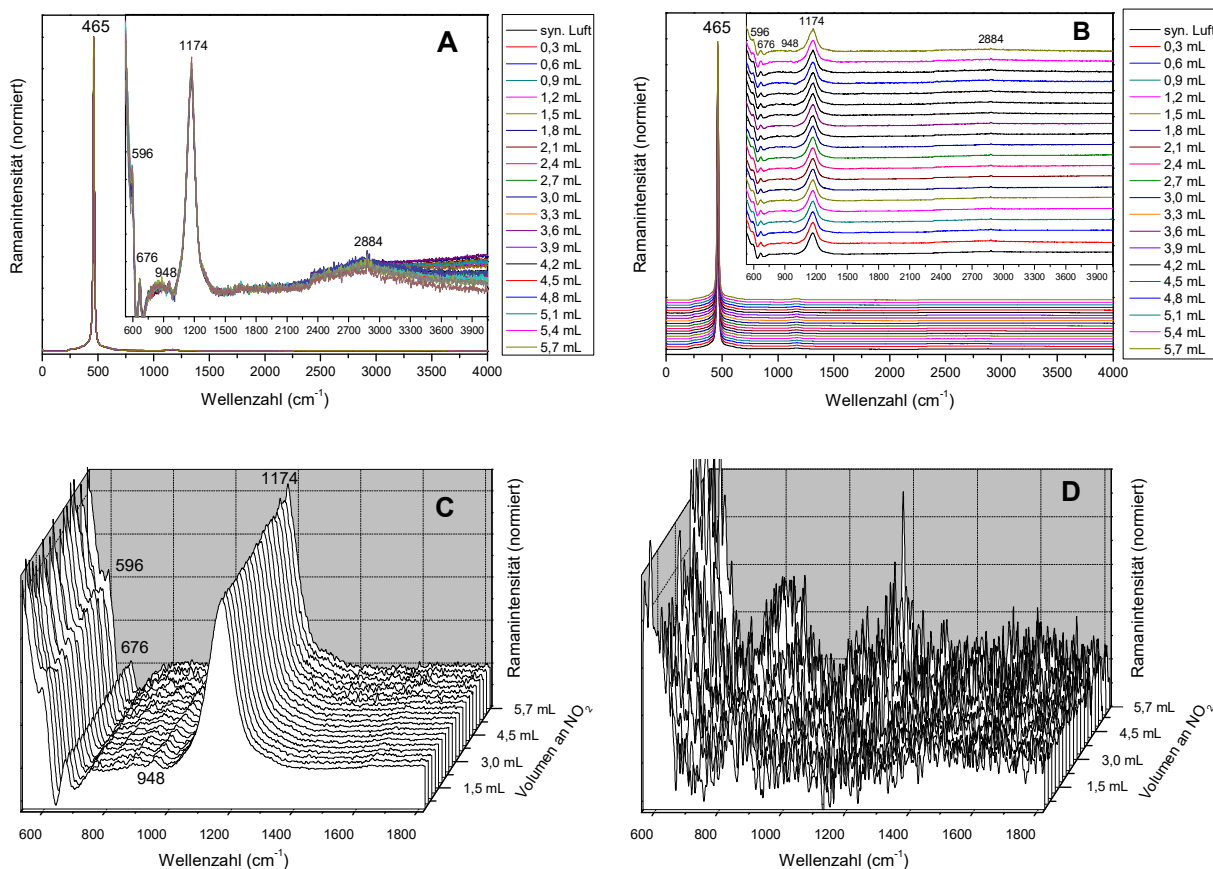
**Abb. 123:** Das von der bei 900°C kalzinierten CeO<sub>2</sub>-Probe aufgenommene Volumen an NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur.

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie lässt sich nachweisen, dass auch Cerdioxid, welches einer Temperatur von 900°C ausgesetzt war Stickstoffdioxid einspeichern kann. Es sind aber nur 0,145 mL bzw. 0,513 mg und 0,087% bezüglich der Masse von 590 mg verwendeter Speicherkomponente, was im Vergleich zu den anderen CeO<sub>2</sub>-Proben, die niedrigeren Temperaturen exponiert waren, recht wenig ist und unter der Nachweisgrenze liegt, die mit dem verwendeten Ramanspektrometer detektierbar war.



Aufgrund der Tatsache, dass die Ramanspektren keine Banden mehr zeigen, die von stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten stammen, ist eine Gegenüberstellung von solchen Banden mit den Mengen an eingespeichertem Stickstoffdioxid, die mit der FTIR-Spektroskopie erhalten wurden, nicht möglich.

Abschließend soll noch die Einspeicherung von Stickstoffdioxid bei 200°C in einer Probe von Cerdioxid betrachtet werden, die ebenfalls bei 900°C kalziniert wurde. In Abb. 124 befinden sich die erhaltenen Ramanspektren.



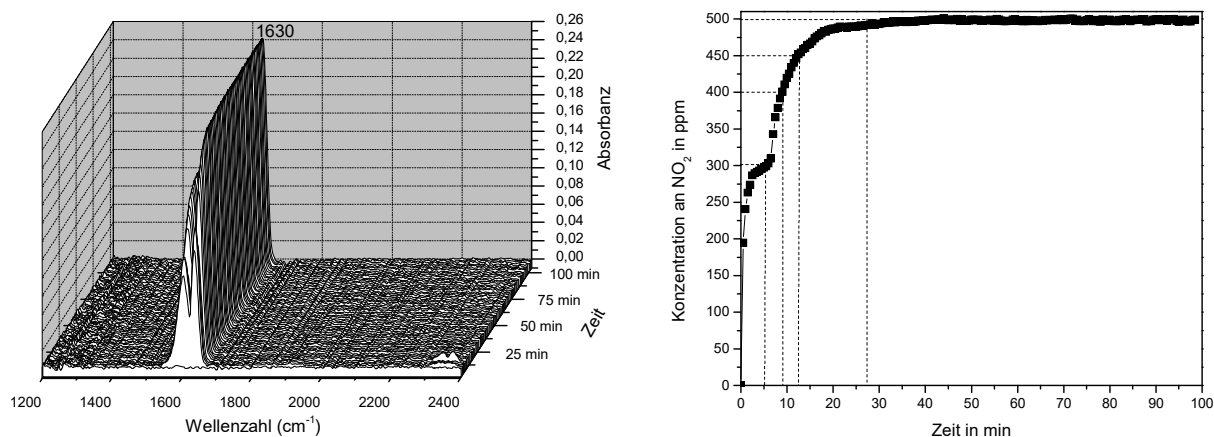
**Abb. 124:** Die bei 200°C aufgenommenen Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in einer bei 900°C kalzinierten Probe von Cerdioxid.

Wie es zu erwarten war sind auch bei einer Reaktionstemperatur von 200°C keine Banden zu erkennen, die stickstoffhaltigen Spezies zugeordnet werden können. Demnach erfolgt also keine Einspeicherung von Stickstoffdioxid. Es treten exakt die gleichen Banden auf, die schon bei Raumtemperatur beobachtet werden konnten und zwar bei 465, 596, 676 und 1174  $\text{cm}^{-1}$  (Cerdioxid), 948  $\text{cm}^{-1}$  (Peroxid-Adspezies) und 2884  $\text{cm}^{-1}$  (Methylgruppen von kohlenwasserstoffhaltigen Verunreinigungen). Es muss aber auch erwähnt werden, dass sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 200°C zu keinem Zeitpunkt Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Cerdioxids nachweisbar waren. Die Bande bei 256  $\text{cm}^{-1}$  ist in den Ramanspektren bei



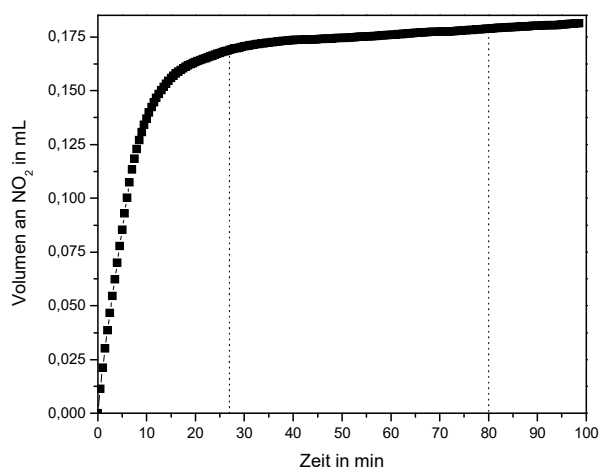
beiden Temperaturen nicht zu erkennen, was darauf hindeutet, dass sie vielleicht doch durch Hydroxylgruppen hervorgerufen wird.

Die Frage, ob die Anhebung der Temperatur von Raumtemperatur auf 200°C zu einer weiteren Reduzierung der Speicherkapazität des Cerdioxids führt, soll mit der FTIR-Spektroskopie geklärt werden.



**Abb. 125:** Die Gasphasen-FTIR-Spektren (links) und die Konzentrationen an Stickstoffdioxid (rechts).

Durch die Auswertung der FTIR-Spektren konnte herausgefunden werden, dass die Konzentration von Stickstoffdioxid in der Abgasphase sehr schnell zunimmt und bereits nach gut 13 Minuten 450 ppm beträgt. Danach flacht der Anstieg zusehends ab, erreicht aber schließlich nach etwa 27 Minuten wieder den Anfangswert von 500 ppm. Welcher Quantität an eingespeichertem NO₂ dies letztendlich entspricht kann Abb. 126 entnommen werden.



**Abb. 126:** Das eingespeicherte Volumen an Stickstoffdioxid bei 200°C.

Auf Basis der FTIR-Spektren kann mit Sicherheit gesagt werden, dass auch bei 200°C eine Einspeicherung von Stickstoffdioxid in bei 900°C kalziniertes Cerdioxid stattfindet. Allerdings ist diese, wie bei Raumtemperatur, sehr gering und mit dem vorhandenen Raman-spektrometer nicht nachweisbar. Das eingespeicherte Volumen an NO₂ beträgt unter diesen

Bedingungen gerade einmal 0,177 mL oder 0,648 mg, was bei Verwendung von 674 mg  $\text{CeO}_2$  0,096% von diesem ausmacht. Eine Bildung von Stickstoffmonoxid oder Distickstoffmonoxid war bei beiden Reaktionstemperaturen nicht zu beobachten.

Da auch bei 200°C jegliche Banden in den Ramanspektren fehlen, die stickstoffhaltigen Spezies zugeordnet werden können, ist eine Gegenüberstellung von diesen und den eingespeicherten Volumina an Stickstoffdioxid nicht möglich. Der Grund ist also genau dergleiche wie beim vorherigen Versuch, der bei Raumtemperatur durchgeführt wurde.

### 4.3.5 Vergleich der Ergebnisse der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub>

Die Ergebnisse der Messungen der Versuchsreihe sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

**Tabelle 6:** Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid.

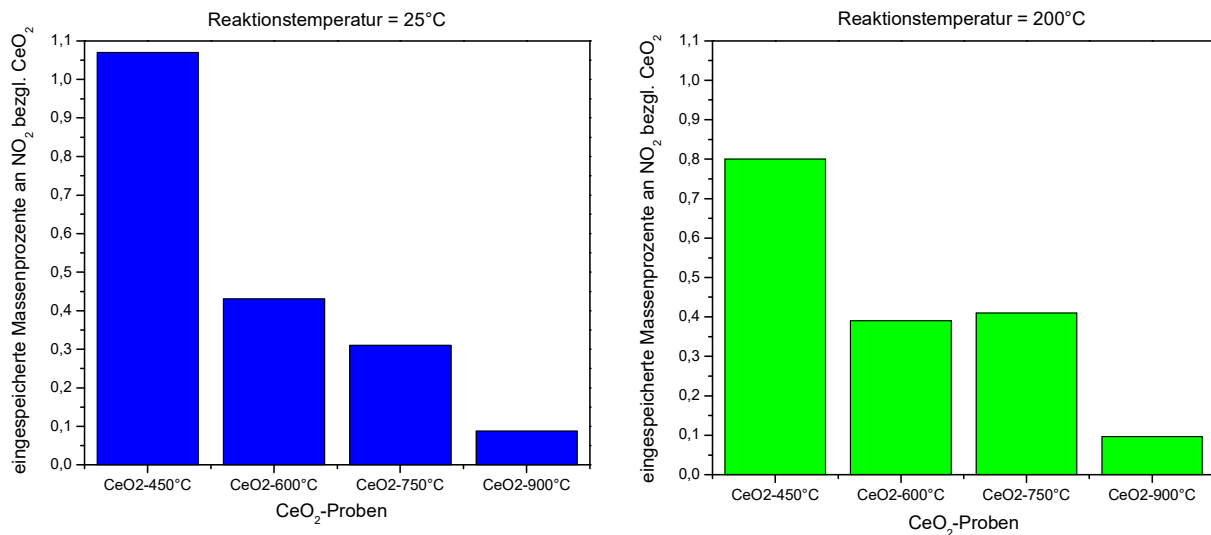
Probe	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
Kalzinier- temperatur	450°C	450°C	600°C	600°C	750°C	750°C	900°C	900°C
Reaktions- temperatur	25°C	200°C	25°C	200°C	25°C	200°C	25°C	200°C
Masse an Cerdioxid	561 mg	512 mg	523 mg	468 mg	610 mg	580 mg	590 mg	674 mg
CeO <sub>2</sub> - Oberfläche	83,87 m <sup>2</sup> /g	83,87 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g
Volumen* NO <sub>2</sub> (adsorb.)	1,64 mL	1,12 mL	0,61 mL	0,50 mL	0,51** mL	0,65** mL	0,145 mL	0,177 mL
Masse* NO <sub>2</sub> (adsorb.)	6,01 mg	4,11 mg	2,23 mg	1,83 mg	1,87 mg	2,38 mg	0,513 mg	0,648 mg
Massen-% bzgl. CeO <sub>2</sub>	1,07%	0,80%	0,43%	0,39%	0,31%	0,41%	0,087%	0,096%
Bildung von NO	nein	ja	nein	ja	nein	nein	nein	nein

\* nach einer Reaktionsdauer von 80 Minuten

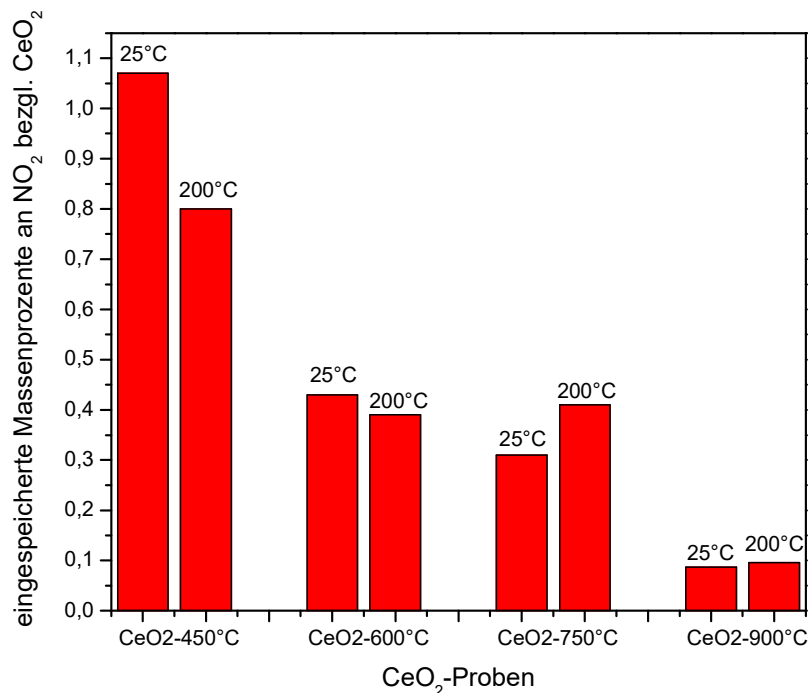
\*\* nach einer Reaktionsdauer von 76 Minuten

Die Daten in Tabelle 6 sollen nun dazu dienen insgesamt drei Vergleiche durchzuführen. Dabei handelt es sich um folgende:

1. Vergleich der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid, das unterschiedlich hohen Temperaturen ausgesetzt war (450, 600, 750 und 900°C).
2. Vergleich der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Raumtemperatur und 200°C).
3. Vergleich der Einspeicherungen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Cerdioxid unter den jeweils gleichen Reaktionsbedingungen.



**Abb. 127:** Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur (Abb. 127 links) und 200°C (Abb. 127 rechts) in Proben von Cerdioxid, die unterschiedlich hohen Temperaturen ausgesetzt waren.



**Abb. 128:** Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid bei 25°C und 200°C in Proben von Cerdioxid, die jeweils bei der identischen Temperatur kalziniert wurden.

Was die Einspeicherung von Stickstoffdioxid in die bei unterschiedlich hohen Temperaturen kalzinierten Proben von Cerdioxid angeht, so lässt sich als allgemeiner Trend sagen, dass dessen Speicherkapazität mit der Höhe der Kalziniertemperatur abnimmt. Dieses Ergebnis ist insofern plausibel, da die spezifische Oberfläche des Cerdioxids ebenfalls mit zunehmender Temperatur abnimmt und folglich weniger aktive Zentren für die Adsorption von NO<sub>2</sub>-Molekülen zur Verfügung stehen. Erwartungsgemäß verfügt die CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 450°C hergestellt wurde über die größte Speicherkapazität von NO<sub>2</sub>, diese nimmt stetig ab bis sie für

die bei 900°C kalzinierter Probe den kleinsten Wert annimmt. Unterbrochen wird diese Reihenfolge nur durch die Proben, die bei 600°C und 750°C synthetisiert wurden, diese haben bei einer Reaktionstemperatur von 200°C fast die gleiche Speicherkapazität.

Werden CeO<sub>2</sub>-Proben verwendet, die bei der gleichen Temperatur kalziniert wurden und nur die Temperatur, bei der die Einspeicherung von NO<sub>2</sub> erfolgt variiert, so lässt sich beobachten, dass die Proben, bei denen die Kalziniertemperatur 450°C bzw. 600°C betrug bei Raumtemperatur eine größere Speicherfähigkeit gegenüber Stickstoffdioxid besitzen als wie bei 200°C. Die Proben, die Temperaturen von 750°C bzw. 900°C ausgesetzt waren weisen hingegen bei 200°C eine höhere Speicherkapazität für NO<sub>2</sub> auf als dies bei Raumtemperatur der Fall ist. Vergleicht man dies mit der Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> ist dies ein etwas überraschendes Ergebnis, denn demnach wäre zu erwarten gewesen, dass die eingespeicherte Menge an NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur bei allen CeO<sub>2</sub>-Proben größer ist als wie bei 200°C. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, dass bei 200°C die Aktivierungsenergie, die entweder für die Entstehung bestimmter Reaktionsprodukte oder für die Bildung von aktiven Zentren auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche nötig ist, überschritten wird, während die zugeführte Energie bei Raumtemperatur dafür nicht ausreicht. Es ist allerdings auch bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid zu erkennen, dass der Unterschied in der eingespeicherten Menge an NO zwischen Raumtemperatur und 200°C mit steigender Kalziniertemperatur des Cerdioxids immer kleiner wird bis er schließlich beim 900°C kalzinierten Cerdioxid fast komplett verschwindet. Es ist aber zu beachten, dass die von dieser CeO<sub>2</sub>-Probe aufgenommenen Massen sowohl an NO als auch an NO<sub>2</sub> generell sehr gering sind was einen Vergleich schwierig macht, da die Messunsicherheit hier am größten ist.

Allgemein bleibt festzuhalten, dass die Speicherkapazität des Cerdioxids bezüglich Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid umso größer war, je niedriger die Kalziniertemperatur war. Die bei den niedrigeren Temperaturen (450°C und 600°C) hergestellten Proben zeigten zudem bei Raumtemperatur eine höhere Speicherfähigkeit für beide Stickstoffoxide als wie bei 200°C. Aufgrund dieser Tatsachen kann gesagt werden, dass bei der Verwendung von cerdioxidhaltigen Materialien die effektivste Entfernung von Stickstoffoxiden aus dem Abgas bei tieferen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) zu erwarten ist, wenn die Speicherkomponente vorher keinen Temperaturen über 600°C ausgesetzt war.

Die Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen, um zu bestimmen welche dafür am besten geeignet sind. Nun sollen noch die Einspeicherungen von NO und NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> miteinander verglichen werden, um herauszufinden von welchem Stickstoffoxid mehr eingespeichert wird.

Dazu sind in Tabelle 7 die eingespeicherten Mengen an NO und NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur gezeigt und in Tabelle 8 die entsprechenden Mengen bei 200°C.

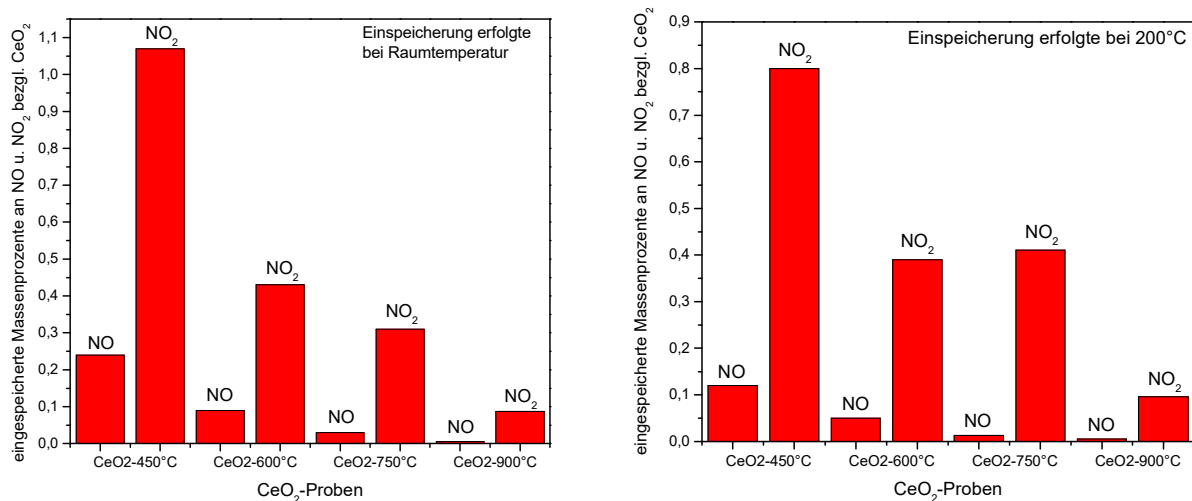
**Tabelle 7:** Die eingespeicherten Mengen von NO und NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur.

Probe	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
Probegas	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>
Kalzinier- temperatur	450°C	450°C	600°C	600°C	750°C	750°C	900°C	900°C
Reaktions- temperatur	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
Masse an Cerdioxid	537 mg	561 mg	536 mg	523 mg	571 mg	610 mg	596 mg	590 mg
CeO <sub>2</sub> - Oberfläche	83,87 m <sup>2</sup> /g	83,87 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g
adsorbiertes Volumen	0,95 mL	1,64 mL	0,35 mL	0,61 mL	0,13 mL	0,51 mL	0,029 mL	0,145 mL
adsorbierte Masse	1,27 mg	6,01 mg	0,47 mg	2,23 mg	0,18 mg	1,87 mg	0,038 mg	0,513 mg
Massen-% bzgl. CeO <sub>2</sub>	0,24%	1,07%	0,09%	0,43%	0,03%	0,31%	0,006%	0,087%
Bildung von NO/NO <sub>2</sub>	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein

**Tabelle 8:** Die eingespeicherten Mengen von NO und NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> bei 200°C.

Probe	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
Probegas	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>
Kalzinier- temperatur	450°C	450°C	600°C	600°C	750°C	750°C	900°C	900°C
Reaktions- temperatur	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C
Masse an Cerdioxid	541 mg	512 mg	509 mg	468 mg	545 mg	580 mg	570 mg	674 mg
CeO <sub>2</sub> - Oberfläche	83,87 m <sup>2</sup> /g	83,87 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g
adsorbiertes Volumen	0,47 mL	1,12 mL	0,20 mL	0,50 mL	0,056 mL	0,65 mL	0,024 mL	0,177 mL
adsorbierte Masse	0,63 mg	4,11 mg	0,27 mg	1,83 mg	0,075 mg	2,38 mg	0,032 mg	0,648 mg
Massen-% bzgl. CeO <sub>2</sub>	0,12%	0,80%	0,05%	0,39%	0,013%	0,41%	0,0056%	0,096%
Bildung von NO/NO <sub>2</sub>	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein

Zur Veranschaulichung sind die eingespeicherten Massenprozentage von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid bezüglich der eingesetzten Masse an Cerdioxid in Abb. 129 als Säulendiagramm noch mal dargestellt.



**Abb. 129:** Die eingespeicherten Mengen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Cerdioxid bei Raumtemperatur (links) und bei 200°C (rechts).

Das Ergebnis des Vergleichs ist eindeutig. Unter allen Bedingungen, bei denen getestet wurde, wurde vom Cerdioxid eine größere Menge an Stickstoffdioxid eingespeichert als wie von Stickstoffmonoxid. Dabei war es unerheblich welcher Temperatur das Cerdioxid vorher ausgesetzt war oder ob die Einspeicherung der Stickstoffoxide bei Raumtemperatur oder bei 200°C stattfand. Sollen Stickstoffoxide mit cerdioxidhaltigen Speichermaterialien möglichst effektiv aus Abgas entfernt werden, ganz gleich ob es von stationären oder dynamischen Systemen stammt, so wird dies umso besser gelingen, je höher der Anteil an Stickstoffdioxid und je geringer der Anteil an Stickstoffmonoxid im Gas ist.

Der Grund dafür ist u.a. in der unterschiedlichen Acidität der Stickstoffoxide zu suchen. Stickstoffdioxid weist eine wesentlich höhere Acidität auf als Stickstoffmonoxid und kann daher besser an oxidische Speichermaterialien adsorbiert werden, was vor allem bei dem stark basischen Bariumoxid zum Vorschein kommt.

Eine weitere Ursache für die unterschiedlichen Mengen an Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, die vom Cerdioxid eingespeichert werden, ist wahrscheinlich in deren unterschiedlichen Reaktionsabläufen zu suchen. NO adsorbiert stets molekular an die  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche wobei sich entweder Nitrosyl oder mit Beteiligung eines Oberflächenoxid-Ions des  $\text{CeO}_2$  Nitrit bildet. Beide Reaktionsprodukte können dann Folgereaktionen eingehen. Nitrit kann durch ein weiteres Oberflächenoxid-Ion oder durch molekularen Sauerstoff zu Nitrat oxidiert werden. Nitrosyl kann je nach Menge an der im Cerdioxid vorhandenen Sauerstoff-Leerstellen zu *cis*- und *trans*-Hyponitrit dimersieren. <sup>[106]</sup>

Wie Stickstoffdioxid an die Oberfläche des Cerdioxids adsorbiert wird kommt vor allem auf den Zustand an, in dem das  $\text{CeO}_2$  zum Zeitpunkt der  $\text{NO}_2$ -Adsorption vorliegt. An stöchiometrisches Cerdioxid ( $\text{CeO}_2$ ) adsorbiert Stickstoffdioxid nur molekular unter Bildung von Nitrat. Liegt hingegen nichtstöchiometrisches Cerdioxid ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) vor, so findet auch eine dissoziative Adsorption des  $\text{NO}_2$  statt, währenddessen es zum Bruch von mindestens einer N–O-Bindung kommt. <sup>[108]</sup>

Um also sinnvolle Aussagen über die erhaltenen Messergebnisse zur Einspeicherung der beiden Stickstoffoxide machen zu können ist es nötig den Zustand zu kennen, in dem das Cerdioxid zum Zeitpunkt der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung vorgelegen hat. Mit den angewandten Methoden konnte herausgefunden werden, dass das eingesetzte Cerdioxid nicht rein stöchiometrisch war. Im Rahmen der Vorversuche wurde von diesem nämlich Sauerstoff adsorbiert, was bei Vorliegen von stöchiometrischem Cerdioxid nicht der Fall gewesen wäre. <sup>[133]</sup> Die Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen kann im vorbehandelten Cerdioxid auch nicht groß gewesen sein, denn bei der Einspeicherung von NO konnte in der resultierenden Gasphase kein Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) nachgewiesen werden. Im Falle des Vorhandenseins einer entsprechend großen



Menge an Sauerstoff-Leerstellen im Cerdioxid wäre die Detektion von Lachgas, das durch den Zerfall von intermediär gebildetem *cis*-Hyponitrit entsteht, zu erwarten gewesen. <sup>[106]</sup>

Als Erklärung dafür, dass das Cerdioxid bezüglich Stickstoffdioxid eine größere Speicherfähigkeit aufweist als wie für Stickstoffmonoxid sollte demnach nicht nur die generell höhere Acidität und Reaktivität des NO<sub>2</sub> gegenüber dem NO angeführt werden, <sup>[149]</sup> sondern auch die Tatsache, dass für NO<sub>2</sub> neben einer molekularen auch eine dissoziative Adsorption an einer defekthaltigen CeO<sub>2</sub>-Oberfläche in Betracht zu ziehen ist, was im Vergleich zum NO zusätzliche Reaktionswege eröffnet. <sup>[106,108]</sup>

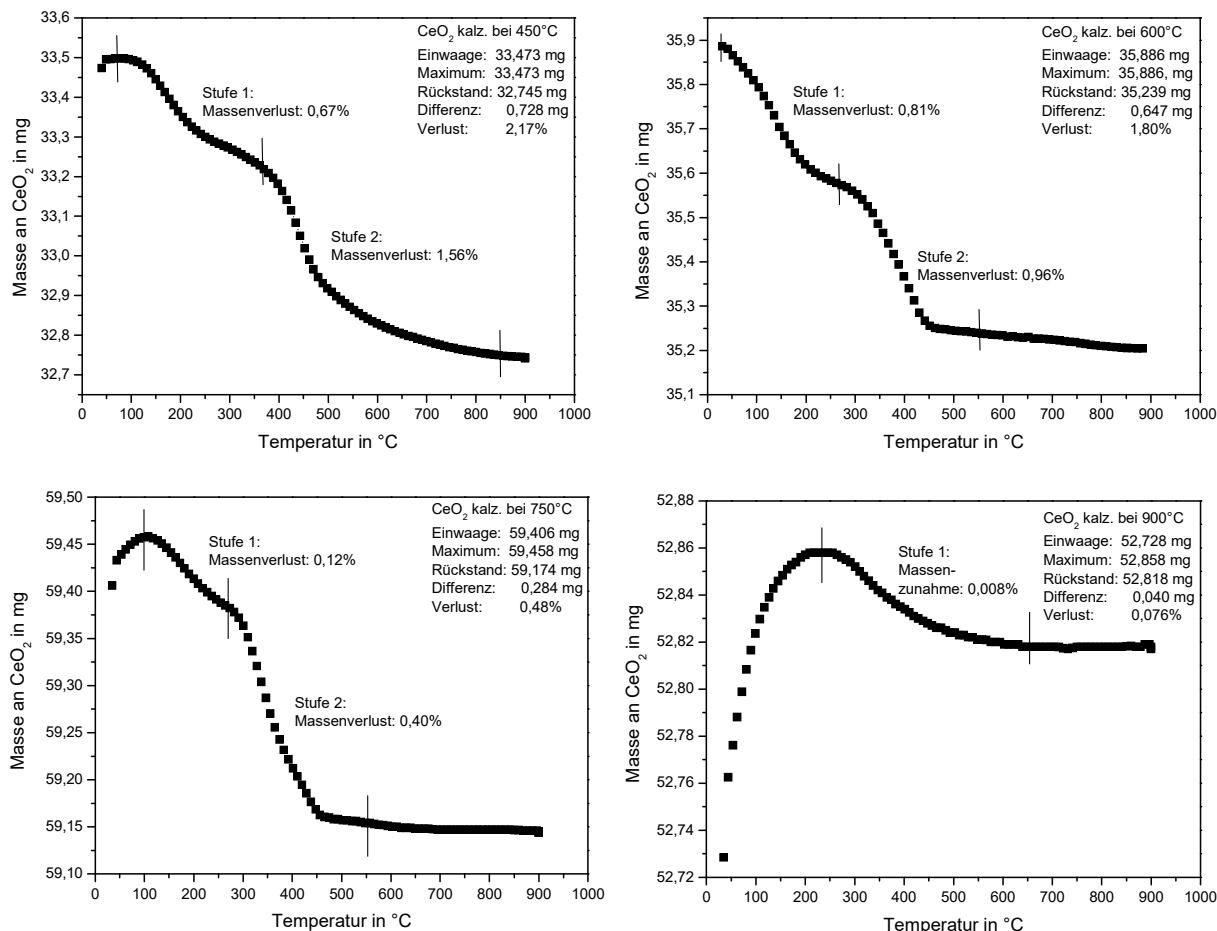
Bei der automobilen Anwendung stößt man dabei auf das Problem, dass das nitrose Gas, welches der Motor in den Abgasstrang emittiert größtenteils (<90%) aus Stickstoffmonoxid besteht, was für eine Minimierung des NO<sub>x</sub>-Ausstoßes äußerst ungünstig ist, wie soeben beschrieben wurde. Dasselbe gilt wie gesagt auch, wenn bariumhaltige Speichersubstanzen verwendet werden. Wird es also beabsichtigt die Emissionen von Stickstoffoxiden mit der NO<sub>x</sub>-Speichertechnologie auf ein Minimum zu reduzieren, so muss der Speicherkatalysator entweder selbst die benötigten Edelmetalle wie Platin, Palladium und/oder Rhodium im Washcoat enthalten oder es muss ihm ein Dieseloxydationskatalysator (DOC) vorgeschaltet werden, damit das NO durch den bei mageren Betriebsbedingungen ebenfalls im Abgas enthaltenen Sauerstoff katalytisch zu NO<sub>2</sub> oxidiert werden kann. Um Kosten und Bauraum zu sparen wird in der Praxis in der Regel die erste Variante gewählt.

## 4.4 Thermogramme

Eine Möglichkeit die Ergebnisse, die mit der FTIR-Spektroskopie erhalten wurden zu überprüfen, bietet die Thermogravimetrie. Es ist aber unbedingt zu beachten, dass anhand der Thermogramme nur qualitative Aussagen über die Speicherkapazität von Cerdioxid für die Stickstoffoxide möglich sind. Dafür gibt es verschiedene Gründe wie z.B. die verschiedenen Randbedingungen unter denen die Versuche durchgeführt wurden. So erfolgten die thermogravimetrischen Messungen erst nachdem die Einspeicherung beendet war, also *ex situ*. Im Gegensatz dazu wurden die Raman- und FTIR-Spektren während des Einspeicherungsvorgangs, also *in situ*, unter Arbeitsbedingungen aufgenommen. Das Cerdioxid musste vor der Aufnahme des Thermogramms der Versuchsanordnung entnommen, und in das Thermogravimeter eingesetzt werden. Durch diesen Arbeitsschritt hatte es Kontakt mit der Atmosphäre, wodurch eine Adsorption von Wasser aus der Luft sehr wahrscheinlich ist. Wird nun während der Aufzeichnung des Thermogramms die Temperatur kontinuierlich erhöht, so desorbiert das Wasser wieder und kann so eine größere Masse an adsorbiertem Stickstoffoxid vortäuschen. Ein anderer Grund, der aber nur die  $\text{CeO}_2$ -Proben betrifft, die durch Kalzinierung bei  $450^\circ\text{C}$  hergestellt wurden ist der, dass diese Temperatur nicht ausgereicht hat, um die als Precursor verwendete Substanz Cer(III)nitrat-Hexahydrat vollständig zu zersetzen. In dem jeweils ersten Ramanspektrum eines Versuchs, das nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft aufgenommen wurde ist eine, wenn auch von der Intensität sehr schwache, Bande bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die von noch unzersetztem Nitrat stammen muss. Wenn sich dieses restliche Nitrat nun durch die kontinuierliche Temperaturerhöhung zersetzt, so kann dies ebenfalls eine größere Menge an eingespeichertem Stickstoffoxid vortäuschen. Aus besagten Gründen können also durch die Thermogramme, wie bereits erwähnt, zwar keine quantitativen, aber immerhin qualitative Rückschlüsse auf die Speicherkapazität von Cerdioxid bezüglich Stickstoffoxide gezogen werden.

Für die thermogravimetrischen Versuche wurde jeweils von den vier bei unterschiedlich hohen Temperaturen kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Proben, in die bei Raumtemperatur Stickstoffdioxid eingespeichert wurde, eine bestimmte Masse entnommen, ins Thermogravimeter transferiert und der Versuch gestartet. Die vier erhaltenen Thermogramme sind in Abb. 130 zu sehen. \*

\*Anmerkung: Die anfängliche Massenzunahme bei den Proben, die bei  $750^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  kalziniert wurden ist ein bekannter physikalischer Effekt. Durch die Erhöhung der Temperatur verringert sich die Dichte der Umgebungsluft, dadurch sinkt die durch ihr verursachte Auftriebskraft, was dazu führt, dass die Proben scheinbar schwerer werden. Da die Massenabnahme sehr gering ist, ist dieser Effekt bei diesen Versuchen beobachtbar.



**Abb. 130:** Die Thermogramme der CeO<sub>2</sub>-Proben nach der Einspeicherung von NO<sub>2</sub>.

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie bestätigen die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie. Denn sowohl die FTIR-Spektren, als auch die Thermogramme zeigen, dass die Speicherkapazität des Cerdioxids mit steigender Kalziniertemperatur immer weiter abnimmt.

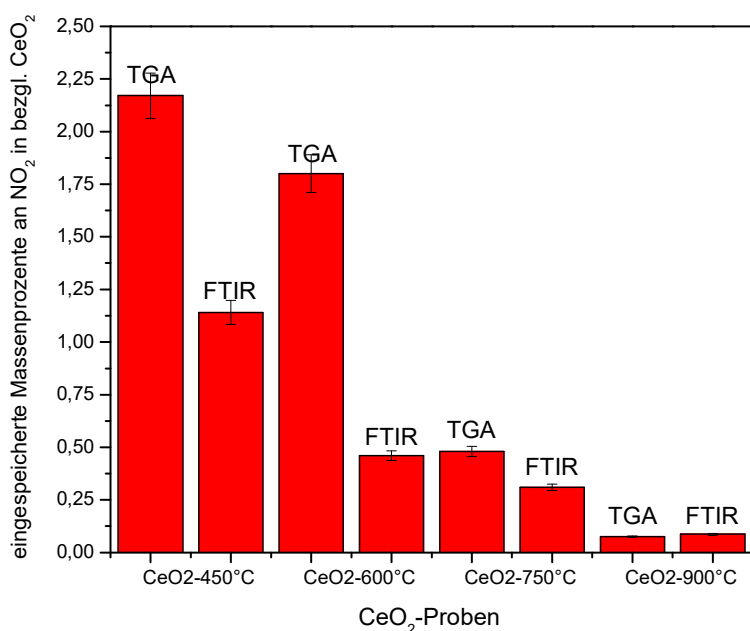
Aus den bereits weiter oben beschriebenen Gründen erhält man mit der Thermogravimetrie bei allen Messungen, außer bei der CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 900°C hergestellt wurde, stets höhere Werte für die eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid als wie mit der FTIR-Spektroskopie (vergl. Tabelle 9 und Abb. 131). Besonders deutlich sind diese Unterschiede bei den Cerdioxiden, die bei den niedrigeren Temperaturen (450°C und 600°C) kalziniert wurden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Adsorptionsfähigkeit von Cerdioxid durch Verringerung der spezifischen Oberfläche, wie es z.B. durch hohe Temperaturen (>750°C) erfolgt, nicht nur für Stickstoffoxide, sondern für alle Moleküle geringer wird. Das ist konsistent mit den Ergebnissen, die bei den Testmessungen mit molekularem Sauerstoff erhalten wurden. Dort konnte beim Cerdioxid, welches einer Temperatur von 900°C ausgesetzt war, mit der Ramanspektroskopie keine Adsorption von Sauerstoff beobachtet werden.

Aus den Thermogrammen lässt sich noch eine weitere wertvolle Information erhalten. Es ist nämlich zu erkennen, dass die Massenabnahme in zwei Stufen erfolgt (außer bei der CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 900°C hergestellt wurde, dort ist es nur eine Stufe). Die Tatsache, dass die erste Stufe schon kurz unterhalb von 100°C beginnt ist ein Indiz dafür, dass es zuerst zur Desorption von Wasser kommt und die zweite Stufe die Zersetzung der Nitrates beschreibt. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass sich die Grenzen der beiden Stufen überschneiden.

**Tabelle 9:** Vergleich der Ergebnisse von FTIR-Spektroskopie und Thermogravimetrie.

Probe	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
Methode	TGA	FTIR	TGA	FTIR	TGA	FTIR	TGA	FTIR
Probegas	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Kalzinier-temperatur	450°C	450°C	600°C	600°C	750°C	750°C	900°C	900°C
Reaktions-temperatur	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
CeO <sub>2</sub> -Oberfläche	83,87 m <sup>2</sup> /g	83,87 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	61,26 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	15,09 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g	1,89 m <sup>2</sup> /g
Massen-% bzgl. CeO <sub>2</sub>	2,17%	1,14%	1,80%	0,46%	0,48%	0,31%	0,076%	0,087%

Als Säulendiagramm hat das Ergebnis folgendes Aussehen.

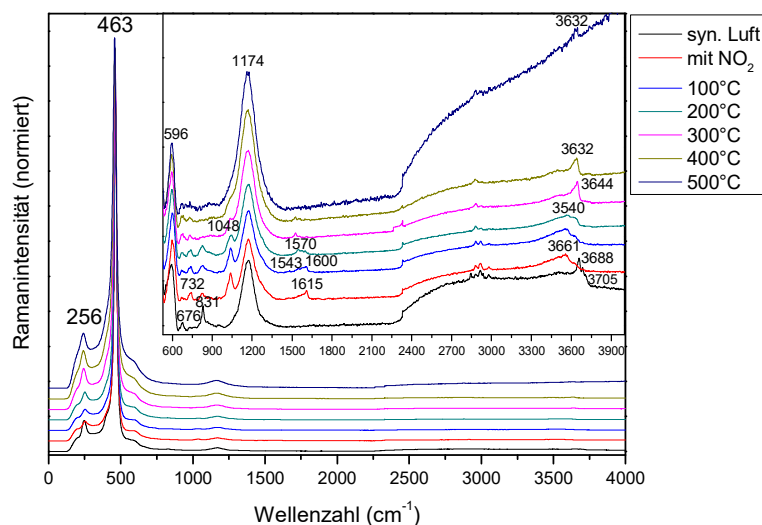


**Abb. 131:** Vergleich der Ergebnisse der Thermogravimetrie mit denen der FTIR-Spektroskopie.

## 4.5 Thermische Stabilitäten der Reaktionsprodukte

Um die thermischen Stabilitäten der verschiedenen Reaktionsprodukte, die sich bei der Einspeicherung von Stickstoffoxiden in Cerdioxid gebildet haben zu bestimmen, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Eine bei 600°C kalzinierte Probe von Cerdioxid wurde in der Ramanzelle eine Stunde lang bei 400°C mit synthetischer Luft vorbehandelt. Anschließend wurde die Speichersubstanz bei Raumtemperatur für eine halbe Stunde von einem Prüfgasstrom durchflossen, der eine Strömungsgeschwindigkeit von 150 mL/min hatte und neben dem Inertgas Stickstoff 20 Vol.-% Sauerstoff und 1000 ppm Stickstoffdioxid enthielt. Nach dem Abschalten des Prüfgases wurde die Zelle samt Probe mit Stickstoff gespült (Strömungsgeschwindigkeit = 50 mL/min) und ein Ramanspektrum aufgenommen. Danach wurde die Temperatur in der Ramanzelle unter Stickstoffspülung bis auf 500°C erhöht. In Intervallen von 100°C wurde jeweils ein Ramanspektrum aufgenommen, also bei 100°C, 200°C, 300°C, 400°C und 500°C (Abb. 132). Bei jedem Messpunkt wurde vor der Datenerfassung 20 Minuten Pause gemacht, damit sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen konnte.



**Abb. 132:** Die Ramanspektren (Exposure: 70, Accumulation: 4) bei verschiedenen Temperaturen zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Reaktionsprodukte auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche.

Da die Veränderungen der Ramanbanden, die durch die Einspeicherung von Stickstoffdioxid und anschließender Temperaturerhöhung hervorgerufen werden sehr unterschiedlich sind ist es sinnvoll die Banden in vier Absätzen getrennt zu beschreiben. Der erste Absatz beinhaltet die Ramanbanden, die vom Cerdioxid stammen, der zweite die Banden, die durch die stickstoffhaltigen Spezies hervorgerufen werden, der dritte die Peroxid-Banden und der vierte behandelt den Wellenzahlbereich der Hydroxylgruppen.

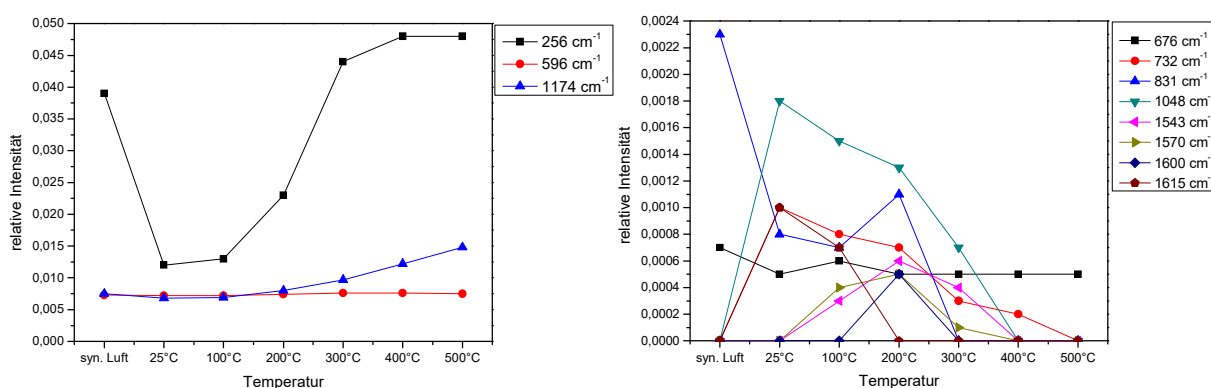
Was die zu Cerdioxid gehörenden Ramanbanden betrifft, so fällt auf, dass die Defektbande bei  $596\text{ cm}^{-1}$  und die Bande bei  $676\text{ cm}^{-1}$  sowohl durch die Einspeicherung von Stickstoffdioxid, als auch durch die Temperaturerhöhung kaum Veränderungen erfahren. Die Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  hingegen zeigt nach der  $\text{NO}_2$ -Einspeicherung und bei  $100^\circ\text{C}$  eine geringfügige Abnahme ihrer relativen Intensität, ab  $200^\circ\text{C}$  nimmt diese aber wieder bis zu der festgelegten Endtemperatur von  $500^\circ\text{C}$  kontinuierlich zu. Eine mögliche Erklärung dafür ist der Austritt von Sauerstoffatomen aus der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche bei erhöhter Temperatur und die Bildung von Sauerstoff-Leerstellen bzw.  $\text{Ce(III)}$ -Atomen und die damit verbundene größere Abweichung von der idealen Fluorit-Struktur.

Bei Raumtemperatur bildet sich auf der Oberfläche des Cerdioxids durch Kontakt mit Stickstoffdioxid freies ( $732$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$ ), einzähniges ( $1260\text{ cm}^{-1}$ , als Schulter der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$ ) und verbrücktes ( $1615\text{ cm}^{-1}$ ) Nitrat. Bei Temperaturerhöhung lässt sich beobachten, dass die Bande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  schon bei  $100^\circ\text{C}$  an Intensität abnimmt und bei  $1543$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$  zwei neue Banden auftreten, welche die Anwesenheit von zweizähnigem Nitrat anzeigen (die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  ist möglicherweise verdeckt). Bei  $200^\circ\text{C}$  ist die Bande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  komplett verschwunden und es sind drei Banden bei  $1543$ ,  $1570$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die auch immer dann auftraten, wenn die Einspeicherung bei einer Zelltemperatur von  $200^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde. Auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche befindet sich demnach bei  $200^\circ\text{C}$  kein verbrücktes Nitrat mehr, sondern zweizähniges. Da kein Stickstoffdioxid mehr im Gasstrom vorhanden war legt das den Schluss nahe, dass sich bei der Erhöhung der Temperatur verbrücktes Nitrat in zweizähniges umwandelt. Bei  $300^\circ\text{C}$  nimmt die Intensität der drei Banden ab, ab  $400^\circ\text{C}$  sind sie nicht mehr aufzufinden. An den Ramanbanden, die zum freien Nitrat gehören ( $732\text{ cm}^{-1}$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$ ), zeigen sich durch die Temperaturerhöhung keine Veränderungen außer einer fortlaufenden Intensitätsabnahme. Bei  $400^\circ\text{C}$  ist die Ramanbande bei  $732\text{ cm}^{-1}$  nur noch eine kleine Erhebung im Ramanspektrum, die andere Bande des freien Nitrats bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  ist zu einer Schulter der  $\text{CeO}_2$ -Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  geworden. Das zweizähnige Nitrat ist also ab einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  komplett desorbiert, während sich noch eine kleine Menge an freiem Nitrat auf dem Cerdioxid befindet. Bei  $500^\circ\text{C}$  ist aber auch dieses vollständig zersetzt und die  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche demnach frei von stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten.

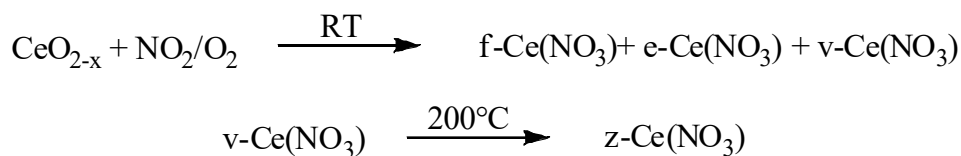
Im Wellenzahlbereich der Peroxide ist zu sehen, dass die Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  vor dem Einfluss von  $\text{NO}_2$  recht scharf ist, d.h. die vorliegende Peroxid-Spezies ist weitgehend auf isolierten Zwei-Elektronen-Oberflächendefekten adsorbiert. Nach Durchfluss von Stickstoffdioxid wird die Bande breiter und verliert an Intensität, was zeigt, dass die Zwei-Elektronen-Oberflächendefekte, auf denen die Peroxide adsorbiert sind nicht mehr isoliert, sondern stär-

ker agglomeriert vorliegen. <sup>[133]</sup> Bei Temperaturen über 300°C sind keine Peroxide mit der Ramanspektroskopie mehr nachweisbar.

Das Ramanspektrum des vorbehandelten Cerdioxids, das noch nicht mit dem Stickstoffdioxid in Kontakt gekommen ist, zeigt drei Banden bei 3661, 3688 und 3705 cm<sup>-1</sup>, die zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen auf Ce(IV)-Atomen, zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen auf Ce(III)-Atomen und einfach koordinierten Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Cerdioxids entsprechen. <sup>[127,142]</sup> Nach der Einspeicherung von Stickstoffdioxid sind diese drei Banden im Ramanspektrum des CeO<sub>2</sub> nicht mehr vorhanden, stattdessen findet man eine breite Bande bei 3540 cm<sup>-1</sup>, die von einer Cerhydroxid-Mikrophase stammt. In diesem Wellenzahlbereich ändert sich das Ramanspektrum bei 100 und 200°C nicht. Beim Ramanspektrum, das bei 300°C aufgenommen wurde, ist die breite Bande bei 3540 cm<sup>-1</sup> verschwunden, aber es ist eine neue Bande bei 3644 cm<sup>-1</sup> zu sehen, die bei 400°C zu etwas höherer Wellenzahl verschoben ist und auch bei 500°C noch auftritt (3632 cm<sup>-1</sup>), allerdings mit deutlich verringerter Intensität. Sie kann ebenfalls zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Durch die Oxidation von Ce(III) zu Ce(IV) ist sie zu kleineren Wellenzahlen verschoben. <sup>[142]</sup> Die Bande bei 256 cm<sup>-1</sup>, die noch nicht eindeutig den Schwingungen des CeO<sub>2</sub>-Gitters oder denen von Hydroxylgruppen zugeordnet werden konnte zeigt unter dem Einfluss von NO<sub>2</sub> eine Abnahme der Intensität, die mit Zunahme der Temperatur aber wieder durchgehend ansteigt, bei 300°C sogar den Anfangswert überschreitet und ab 400°C dann konstant bleibt.



**Abb. 133:** Die Verläufe der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei Temperaturerhöhung.



**Abb. 134:** Die durch NO<sub>2</sub>-Einspeicherung und anschließender Temperaturerhöhung ablaufenden Reaktionen auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche.

## 5. Ausblick und weiteres Vorgehen

In der vorliegenden Arbeit wurde vorrangig die Einspeicherung von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in bei unterschiedlich hohen Temperaturen (450, 600, 750 und 900°C) kalzi- niertem Cerdioxid bei Raumtemperatur und 200°C untersucht.

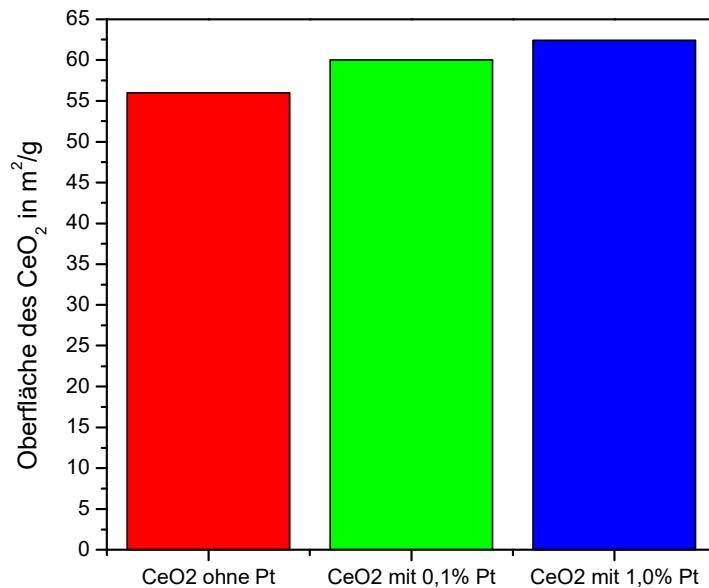
Mit Hilfe der konzipierten Apparatur, die Raman- und FTIR-Spektroskopie in einem Aufbau vereint, konnten zwar detaillierte Einblicke in die Wirkungsweise von Cerdioxid bei der Ein- speicherung von Stickstoffoxiden gewonnen werden, aber um noch weitere Informationen über die einzelnen Prozesse, die während der Einspeicherung von nitrosen Gasen in NO<sub>x</sub>- Speicherkatalysatoren ablaufen in Erfahrung zu bringen, sind ergänzende Versuche nötig. Die- se können u.a. darin bestehen das Cerdioxid mit den Edelmetallen Platin, Palladium und Rho- dium in je unterschiedlichen Massenverhältnissen zu imprägnieren. Weiterhin wäre zu testen wie sich die entsprechenden Proben auf einem keramischen und metallischen Träger, der mit einem Washcoat aus  $\gamma$ -Aluminiumoxid versehen ist, verhalten und was für einen Einfluss die Anwesenheit der etablierten bariumhaltigen Speichersubstanzen (BaO, Ba(OH)<sub>2</sub> und BaCO<sub>3</sub>) hat.

Ein anderer wichtiger Aspekt, um die Realität besser abzubilden, ist die Variation der Zu- sammensetzung des Probegases. Es wäre demnach zu untersuchen welche Auswirkungen die anderen Bestandteile des Motorenabgases wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, un- verbrannte Kohlenwasserstoffe (simulierbar mit Propen), Schwefeldioxid und Wasser auf die Aktivität des Katalysators haben. Diese Gase müssten also in repräsentativen Konzentrationen wie sie auch im Abgas von Dieselmotoren auftreten nach und nach dem stickstoffoxidhaltigen Testgas zugefügt werden. Ferner müssen beide Ansätze schließlich kombiniert werden, um die optimalen Bedingungen für eine möglichst hohe Effizienz des Speicherkatalysators her- auszufinden.

### 5.1 Mit Platin imprägnierte Proben von Cerdioxid

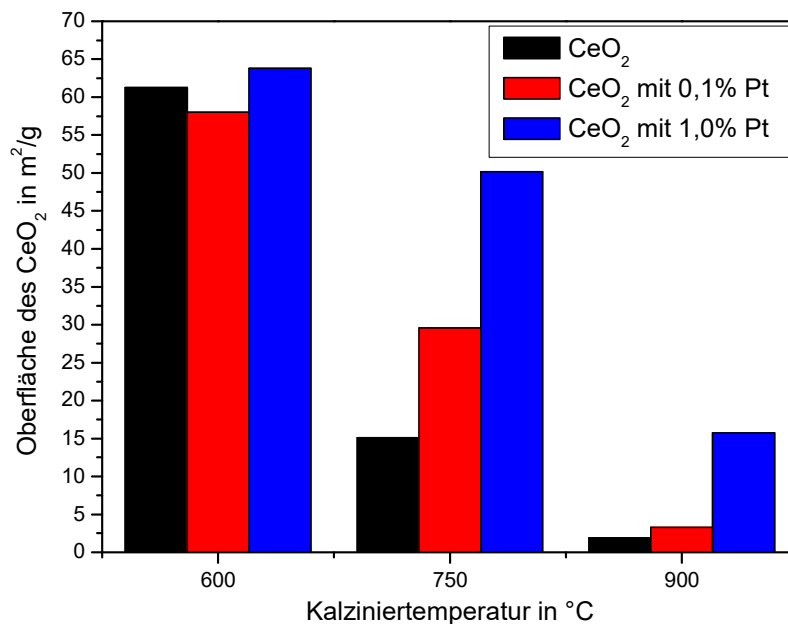
Um einen ersten Startpunkt für diese ergänzenden Versuche zu haben, wurde bei 600°C her- gestelltes Cerdioxid mit 0,1 und 1,0 Massenprozent Platin imprägniert (die genaue Herstel- lungsweise ist Abschnitt 3.5 zu entnehmen) und deren spezifische Oberflächen mit der BET- Methode bestimmt (Abb. 135).





**Abb. 135:** Die spezifischen Oberflächen der mit Platin imprägnierten CeO<sub>2</sub>-Proben.

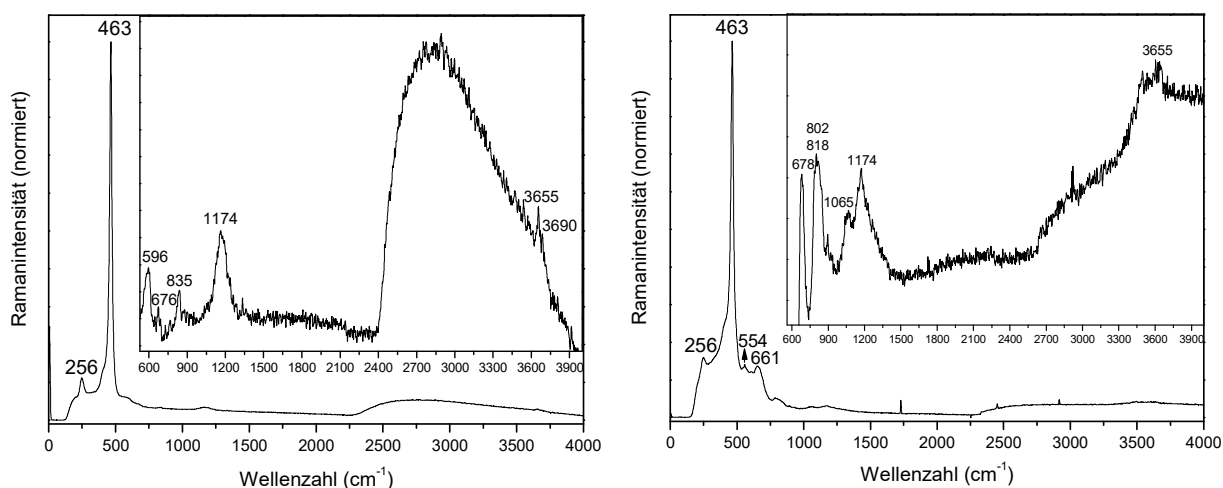
In der Grafik ist zu erkennen, dass die Oberfläche mit steigender Platinbeladung zunimmt. In Abschnitt 4.1.1 wurde beschrieben, dass die Oberfläche von reinem Cerdioxid stark abnimmt, wenn es höheren Temperaturen (bis 900°C) ausgesetzt wird. Um zu überprüfen, ob der Einbruch der Oberfläche bei mit Platin beladenem Cerdioxid ebenfalls so groß ist, wurden drei weitere Proben der Substanz synthetisiert. Diese wurden dann im Muffelofen noch mal für je zwölf Stunden verschiedenen hohen Temperaturen exponiert. Bei der ersten Probe betrug die Temperatur im Ofen 600°C, bei der zweiten 750°C und bei der dritten letztendlich 900°C. Danach wurden deren Oberflächen wieder mit der BET-Methode ermittelt, die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 136 dargestellt.



**Abb. 136:** Die spezifischen Oberflächen der mit Platin imprägnierten CeO<sub>2</sub>-Proben nach der Behandlung bei 600, 750 und 900°C.

Abgesehen von den Proben, die einer Temperatur von 600°C ausgesetzt waren, wo das unbeladene Cerdioxid eine größere Oberfläche hat als das mit 0,1% beladene, ist ganz klar zu sehen, dass die Oberfläche der Proben mit steigender Platinbeladung zunimmt. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei den beiden höheren Temperaturen, so beträgt das Verhältnis der Oberflächen von unbeladenem Cerdioxid zu mit einem Massenprozent an Platin beladenem Cerdioxid etwa 1:3, wenn die Temperatur im Muffelofen 750°C betrug und etwa 1:8, wenn die Temperatur bei 900°C lag. Offensichtlich hat das eingebrachte Platin eine stabilisierende Wirkung auf die Oberfläche des Cerdioxids.

Zusätzlich zu der Bestimmung der Oberflächen mit der BET-Methode sollen die mit Platin beladenen Proben von Cerdioxid mit Hilfe der Ramanspektroskopie charakterisiert werden. Dazu wurde von je einer Probe, die 0,1% bzw. 1,0% an Platin enthielt ein Ramanspektrum aufgenommen. Die erhaltenen Spektren befinden sich in Abb. 137.



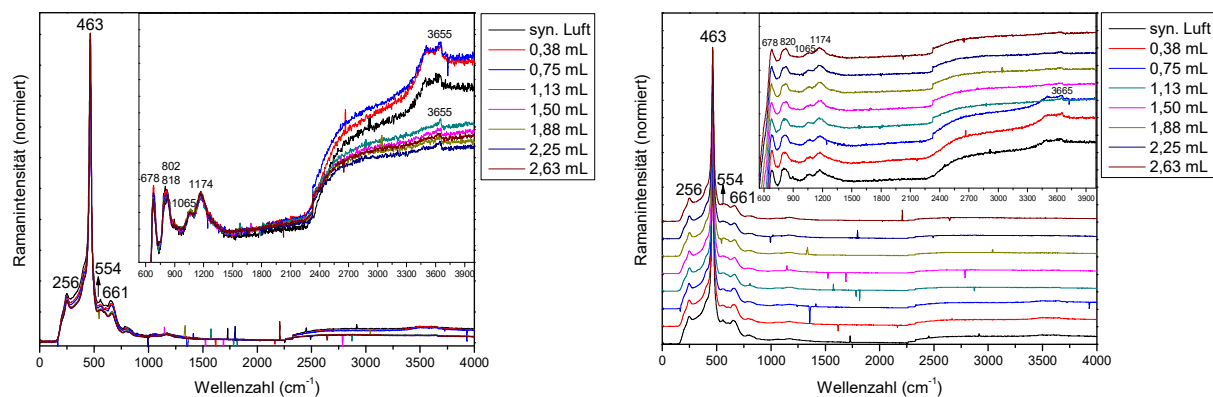
**Abb. 137:** Die Ramanspektren (Exposure: 300, Accumulation: 2) von Cerdioxid, das mit Platin beladen war. Im Spektrum links betrug die Beladung 0,1, im Spektrum rechts 1,0 Massenprozent an Platin.

Das Ramanspektrum des Cerdioxids, das mit 0,1% Platin beladen war zeigt gegenüber dem des unbeladenen Cerdioxids keine wesentlichen Unterschiede was die Banden angeht, die von den Phononenschwingungen des  $\text{CeO}_2$ -Gitters herrühren. Die Banden, die auftreten sind die durch intrinsische Defekte vom Frenkel-Typ induzierte Mode bei  $596\text{ cm}^{-1}$ , die longitudinal optische Mode 2. Ordnung bei  $676\text{ cm}^{-1}$  und  $1174\text{ cm}^{-1}$  und die Vibrationsmode mit  $\text{F}_{2g}$ -Symmetrie bei  $463\text{ cm}^{-1}$ . Die anderen Banden, die zum Vorschein kommen sind eine Peroxid-Bande bei  $835\text{ cm}^{-1}$ , die Banden der O-H-Streckschwingungen von zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppen auf Ce(IV) und Ce(III)-Atomen bei  $3655$  und  $3690\text{ cm}^{-1}$  und die Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$ , die entweder vom  $\text{CeO}_2$  oder von einer Hydroxylgruppe stammt.

Es ist aber davon auszugehen, dass die Platinbeladung mit 0,1% zu gering war um im Ramanspektrum merkliche Veränderungen hervorzurufen, denn im Ramanspektrum des Cerdioxids,

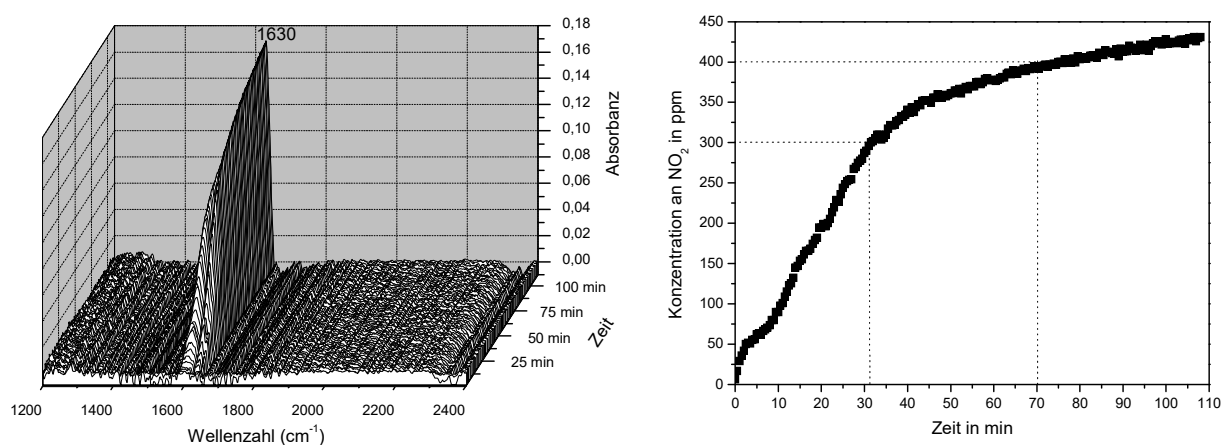
das eine Platinbeladung von 1,0% aufwies lassen sich neben den bereits beschriebenen Banden bei 256, 463, 678 und 1174  $\text{cm}^{-1}$  noch zwei neue Banden bei 554 und 661  $\text{cm}^{-1}$  beobachten. Dabei handelt es sich um die Schwingung einer verbrückten Pt-O-Ce Bindung (Bande bei 554  $\text{cm}^{-1}$ ) und um die Schwingung einer Pt-O Bindung (Bande bei 661  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[152]</sup> Darüberhinaus werden diese Ramanbanden mit einer hochdispersen  $\text{PtO}_x$ -Phase auf dem Cerdioxid assoziiert.<sup>[153]</sup> Damit sind auch die in der Literatur beschriebenen XPS-Messungen bestätigt wonach sich auf Cerdioxid imprägniertes Platin in einer positiven Oxidationsstufe (genauer in der Oxidationsstufe +2) befindet,<sup>[154]</sup> denn metallisches Platin ist ramaninaktiv.<sup>[98]</sup> Diese Messergebnisse zeigen auch, dass die Wechselwirkungen des Platins mit dem Cerdioxid sehr intensiv sind. Im Gegensatz zu der Probe, die mit 0,1% Platin beladen ist, ist die Peroxid-Bande breiter, von der Intensität her stärker ausgeprägt und zeigt zwei Intensitätspitzen bei 802 und 818  $\text{cm}^{-1}$ . Im höheren Wellenzahlbereich ist die Bande bei 3655  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, aber nicht diejenige bei 3690  $\text{cm}^{-1}$ . Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, dass letztere im Signal-Rausch-Verhältnis untergegangen ist, da sie eine niedrigere Intensität besitzt als erstere. Die neu aufgetretene Bande bei 1065  $\text{cm}^{-1}$  konnte bisher nicht eindeutig zugeordnet werden, möglicherweise handelt es sich um Carbonat.<sup>[155]</sup>

Was die Einspeicherung von Stickstoffoxiden betrifft wurden mit  $\text{NO}_2$  und der  $\text{CeO}_2$ -Probe, die mit 1,0% Platin beladen war, bei Raumtemperatur und bei 200°C Stichversuche durchgeführt. Da durch die Anwesenheit des Platins ein größerer Anteil des Laserlichts absorbiert wurde als wie beim unbeladenen Cerdioxid, war die Aufnahme eines Ramanspektrums in einem Zeitintervall von vier Minuten nicht möglich. Die Anzahl der Exposure musste erhöht werden, so dass nur alle zehn Minuten ein Spektrum aufgenommen werden konnte. Des Weiteren wurden die Funktionen dark subtract und cosmic ray filter ausgeschaltet, wodurch die Messdauer um den Faktor 4 verringert werden konnte. Allerdings traten dann in den Spektren durch Hintergrundstrahlung verursachte Spikes auf, die nicht mehr herausgefiltert wurden.



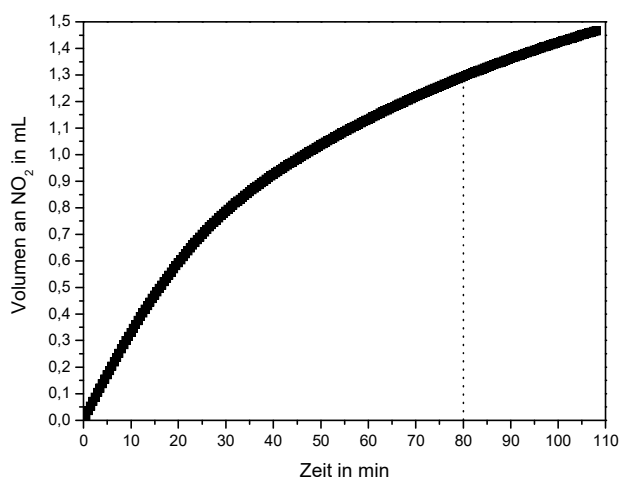
**Abb. 138:** Die Ramanspektren (Exposure: 300, Accumulation: 2) der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{CeO}_2$ , das mit 1% Platin beladen war, bei Raumtemperatur.

Durch die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf die mit 1,0% Platin beladene Probe von Cerdioxid lassen sich an den Ramanspektren keine erkennbaren Veränderungen beobachten. Es sind exakt dieselben Banden zu sehen, die schon vor dem Durchfluss von  $\text{NO}_2$  aufgetreten sind, nämlich bei  $463$ ,  $678$  und  $1174\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CeO}_2$ -Gitter),  $554\text{ cm}^{-1}$  (Pt-O-Ce),  $661\text{ cm}^{-1}$  (Pt-O),  $802$  und  $818\text{ cm}^{-1}$  (Peroxid),  $3655\text{ cm}^{-1}$  (Hydroxyl),  $1065$  und  $256\text{ cm}^{-1}$ . Ob tatsächlich kein oder nur eine sehr geringe Menge an Stickstoffdioxid von dieser Substanz eingespeichert wurde, soll mit der FTIR-Spektroskopie überprüft werden. Im Gegensatz zur Raman-spektroskopie wurden die Einstellungen am FTIR-Gerät bei diesen Versuchen nicht verändert, sondern blieben die gleichen wie bei den Einspeicherungsversuchen mit dem unbeladenen Cerdioxid.



**Abb. 139:** Die FTIR-Spektren der Gasphase nach dem Durchfluss von  $\text{NO}_2$  durch eine bei  $600^\circ\text{C}$  kalzinierte Probe von Cerdioxid, die mit 1,0% Platin beladen war (links), und die resultierenden Konzentrationen an Stickstoffdioxid (rechts).

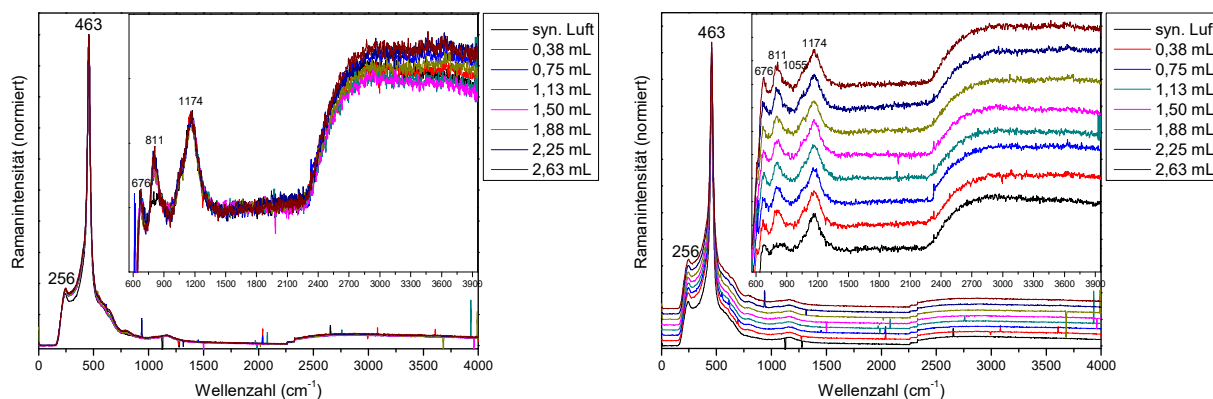
Zu Beginn der Einspeicherung nimmt die Konzentration an Stickstoffdioxid im Abgas am schnellsten zu. Nach gut fünf Minuten erfolgt der Konzentrationsanstieg aber schon langsamer. Nach etwas mehr als einer halben Stunde erreicht die  $\text{NO}_2$ -Konzentration einen Wert von 300 ppm und nach ca. 70 Minuten einen von 400 ppm, danach verlangsamt sich der Anstieg der Konzentration von Stickstoffdioxid noch einmal. In Abb. 140 ist gezeigt welches Volumen an Stickstoffdioxid letztendlich von dem platinhaltigen Material bei Raumtemperatur aufgenommen wurde.



**Abb. 140:** Das Volumen an Stickstoffdioxid, das in Cerdioxid, welches mit einer Menge von 1,0 Massenprozent Platin beladen war, bei Raumtemperatur eingespeichert wurde.

Während der Versuchsdauer von 108 Minuten wurde ein Volumen von 1,46 mL Stickstoffdioxid eingespeichert, nach 80 Minuten waren es 1,30 mL was einer Masse von 4,76 mg entspricht. Bezogen auf eine eingesetzte Probemasse von 623 mg sind das 0,76 % von dieser.

Nachdem die Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  in die platinhaltige  $\text{CeO}_2$ -Probe bei Raumtemperatur untersucht wurde, soll sie nun an einer gleichen Probe bei einer Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  untersucht werden. Die dazugehörigen Ramanspektren befinden sich in Abb. 141.

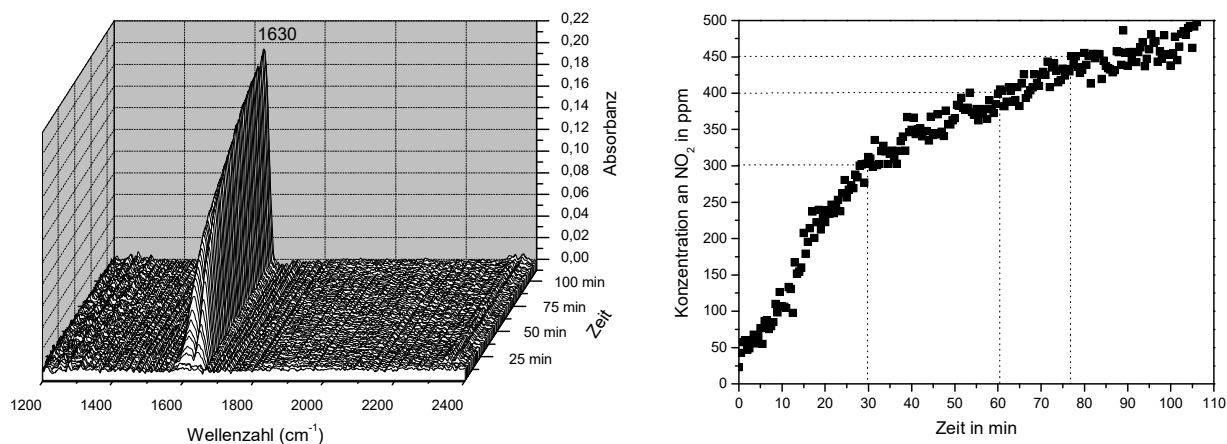


**Abb. 141:** Die Ramanspektren (Exposure: 300, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in einer mit einem Massenprozent an Platin beladenen Probe von Cerdioxid bei  $200^\circ\text{C}$ .

Es sind neben der Bande bei  $256\text{ cm}^{-1}$  nur die zu Cerdioxid gehörenden Banden bei 463, 676 und  $1174\text{ cm}^{-1}$  zu sehen und eine breite Bande um  $811\text{ cm}^{-1}$ , die die Anwesenheit von Peroxid anzeigt. Betrachtet man die übereinandergestapelten Spektren (Abb. 141, rechts), so ist noch eine breitbandige Schulter neben der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die bei etwa  $1055\text{ cm}^{-1}$  liegt. Diese nimmt im Laufe der Reaktion schwach an Intensität zu und könnte auf die Bildung von freiem Nitrat hindeuten. Die Banden der Pt-Ce-O- und Pt-O Bindungen bei

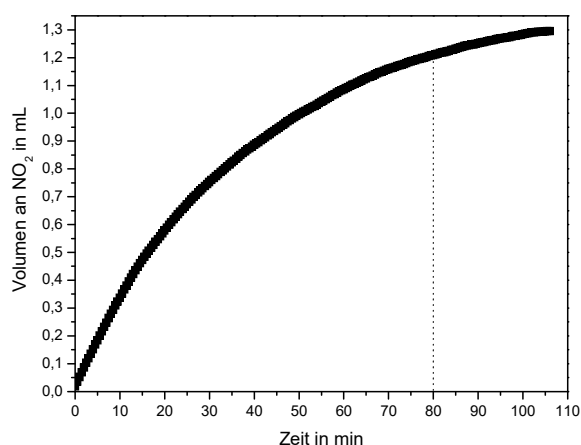
554 und  $661\text{ cm}^{-1}$  sind bei den Ramanspektren, die bei  $200^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden nicht mehr zu erkennen.

Welche Menge an Stickstoffdioxid denn nun unter diesen Reaktionsbedingungen eingespeichert wurde, soll wie üblich mit der FTIR-Spektroskopie bestimmt werden.



**Abb. 142:** Die FTIR-Gasphasenspektren nach Durchfluss von Stickstoffdioxid durch eine mit einem Massenprozent an Platin beladene Probe von Cerdioxid bei  $200^\circ\text{C}$  und die Konzentrationen an  $\text{NO}_2$ .

Auch bei einer Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  besteht die Gasphase nach dem Durchfluss des Prüfgases durch die mit Platin beladene  $\text{CeO}_2$ -Probe nur aus Stickstoffdioxid. Am Anfang der Einspeicherung von Stickstoffdioxid nimmt dessen Konzentration am meisten zu und erreicht nach einer halben Stunde 300 ppm, nach einer vollen Stunde 400 ppm. Bei Versuchsende nach 106 Minuten entspricht ihr Wert wieder 500 ppm, dem Wert der Eingangskonzentration. Aus Abb. 143 ist zu entnehmen welches Volumen an Stickstoffdioxid aus dem Gasstrom entfernt wurde.



**Abb. 143:** Das Volumen an  $\text{NO}_2$ , das von der untersuchten Speichersubstanz aufgenommen wurde.

Bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  wurde von der platinbeladenen  $\text{CeO}_2$ -Probe nach 80 Minuten ein Volumen von etwa 1,21 mL Stickstoffdioxid eingespeichert was 4,43 mg entspricht bzw. 0,71% der eingewogenen Masse von 620 mg Testmaterial.

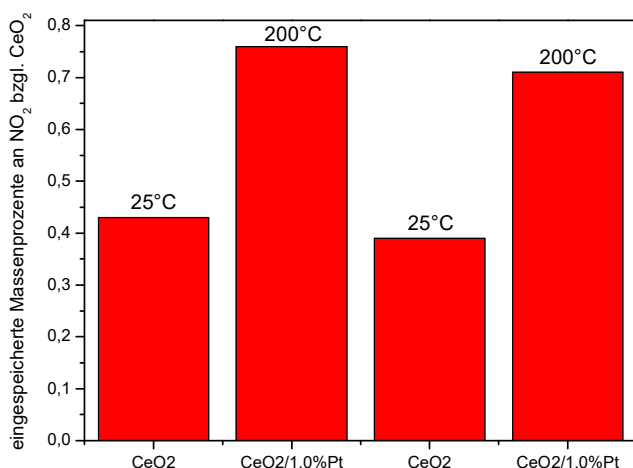
Vergleicht man das Verhalten der mit 1,0% Platin beladenen Probe von Cerdioxid mit der unbeladenen Probe bezüglich der Einspeicherung von Stickstoffdioxid, so fällt z.B. bei der Betrachtung der Ramanspektren der platinhaltigen Proben auf, dass nach der Exposition gegenüber  $\text{NO}_2$  keine Banden von einzähnigem, zweizähnigem oder verbrücktem Nitrat zu sehen sind, unabhängig davon bei welcher Temperatur die Reaktion stattgefunden hat. Das einzige Signal, das auf die Anwesenheit von Nitrat hindeuten könnte ist die breite Bande um  $1060\text{ cm}^{-1}$ , diese ist aber schon vor der Zudosierung von  $\text{NO}_2$  da, es könnte höchstens sein, dass die Bande von freiem Nitrat bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  hinter dieser liegt. Dagegen spricht allerdings, dass keine Bande bei  $732\text{ cm}^{-1}$  erkennbar ist, die ebenfalls die Anwesenheit von freiem Nitrat anzeigt. Wahrscheinlicher ist, dass die Bande bei  $1060\text{ cm}^{-1}$  von Carbonat stammt. <sup>[155]</sup> Den Ramanspektren entsprechend wäre es zu erwarten, dass entweder überhaupt kein Stickstoffdioxid eingespeichert wird oder nur eine sehr geringe Menge.

Die FTIR-Spektren der Gasphase zeigen aber ein anderes Resultat, demnach wird in die mit Platin beladene Probe eine größere Menge an  $\text{NO}_2$  eingespeichert als wie in die unbeladene.

**Tabelle 10:** Vergleich der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid mit und ohne Platin.

Probe	$\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2/1,0\% \text{ Pt}$	$\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2/1,0\% \text{ Pt}$
Kalziniertemperatur	$600^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$
Reaktionstemperatur	$25^\circ\text{C}$	$25^\circ\text{C}$	$200^\circ\text{C}$	$200^\circ\text{C}$
Masse an Cerdioxid	523 mg	623 mg	468 mg	620 mg
$\text{CeO}_2$ -Oberfläche	$61,26\text{ m}^2/\text{g}$	$63,80\text{ m}^2/\text{g}$	$61,26\text{ m}^2/\text{g}$	$63,80\text{ m}^2/\text{g}$
Volumen* $\text{NO}_{2(\text{adsorb.})}$	0,61 mL	1,30 mL	0,50 mL	1,21 mL
Masse* $\text{NO}_{2(\text{adsorb.})}$	2,23 mg	4,76 mg	1,83 mg	4,43 mg
Massen-% bzgl. $\text{CeO}_2$	0,43%	0,76%	0,39%	0,71%
Bildung von NO	nein	nein	ja	nein

\* nach einer Reaktionsdauer von 80 Minuten



**Abb. 144:** Die eingespeicherten Mengen an  $\text{NO}_2$  in beladenem und unbeladenem  $\text{CeO}_2$  im Vergleich.

Den Auswertungen der FTIR-Spektren entsprechend wird von den platinhaltigen Proben von Cerdioxid sogar fast die doppelte Menge an Stickstoffdioxid eingespeichert als wie von den platinfreien Proben. An der Größe der spezifischen Oberfläche allein wird es aller Voraussicht nach nicht liegen, zwar weist die platinbeladene Probe eine etwas größere Oberfläche auf, der Unterschied zum unbeladenen Cerdioxid ist aber nicht sehr gravierend und somit ist es unwahrscheinlich, dass dies einen derart großen Effekt auf die Speicherkapazität des Materials hat. Möglicherweise entstehen aber durch die intensiven Wechselwirkungen des Cerdioxids mit dem Platin neue aktive Zentren, die für die höhere Einspeicherungsmenge des Stickstoffdioxids verantwortlich sind. Die Frage ist nun, ob durch das imprägnierte Platin die Empfindlichkeit des Ramanspektrometers nicht mehr ausreicht, um die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte zu detektieren. Da die Versuchsbedingungen bei der Aufnahme der FTIR-Spektren immer identisch waren, sollten diese verlässlich sein.

Eine weitere Beobachtung von Bedeutung ist, dass bei der  $\text{CeO}_2$ -Probe mit Platin nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei einer Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  keine Bildung von Stickstoffmonoxid im Verlauf der Einspeicherung von Stickstoffdioxid zu sehen ist. Das könnte daran liegen, dass die geringen Mengen an  $\text{NO}$ , die während der Reaktion entstehen, unter der katalytischen Wirkung von Platin in Verbindung mit dem ebenfalls im Probegas vorhandenen Sauerstoff umgehend wieder zu  $\text{NO}_2$  oxidiert werden.

Identisch ist aber, dass die aus dem Probegas entfernte Menge an Stickstoffdioxid bei  $200^\circ\text{C}$  nur ein wenig geringer ist als wie die bei Raumtemperatur entfernte.

Kurz zusammengefasst lässt sich sagen, dass das Imprägnieren von Platin ins Cerdioxid auf jeden Fall vorteilhaft ist, denn es erhöht die Speicherfähigkeit von diesem und katalysiert die Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$ , welches aufgrund seiner höheren Acidität und Reaktivität nachweislich besser in barium- und cerdioxidhaltige Speichermaterialien eingespeichert wird. Deshalb wird dieses Edelmetall stets bei der Beschichtung von Katalysatoren verwendet, bei denen es auf eine hohe Oxidationskraft ankommt, wie z.B. DOC, TWC oder NSC.



## 6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Jud: "Die Entwicklung des Verkehrs in der Schweiz", unter <http://technik.geschichte-schweiz.ch/verkehrsmittel.html> (abgerufen am 22.01.2013).
- [2] S. Bender: "Henry Ford-Biographie", unter: <http://www.henry-ford.net/deutsch/biografie.html> (abgerufen am 22.01.2013).
- [3] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 2012: "Wirtschaftsbereich Güterverkehr", unter <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/TransportVerkehr/Gueterverkehr/Gueterverkehr.html> (abgerufen am 22.01.2013).
- [4] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 2012: "Wirtschaftsbereich Personenverkehr", unter <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/TransportVerkehr/Personenverkehr/Personenverkehr.html> (abgerufen am 22.01.2013).
- [5] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 2012: "Wirtschaftsbereich Fahrzeugbestand", unter <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/TransportVerkehr/UnternehmenInfrastrukturFahrzeugbestand/Tabellen/Fahrzeugbestand.html?nn=50918> (abgerufen am 22.01.2013).
- [6] B. Geringer, W.K. Tober: "Ruprik Abgasemissionen", unter <http://www.auto-umwelt.at/> (abgerufen am 23.01.2013).
- [7] J. Wiesinger, H. D. Zeuschner: "Der Abgaskatalysator", unter <http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/abgas/katalysator.htm> (abgerufen am 23.01.2013).
- [8] Wirtschaftsgesellschaft des Kfz-Gewerbes mbH, Bonn: "Abgasreduzierung", unter <http://www.chemie-am-auto.de/abgase/index.htm> (abgerufen am 23.01.2013).
- [9] A. F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 102. Auflage, **2007**, de Gruyter Verlag.
- [10] Römpp-Lexikon Chemie 10. Auflage, **1997**, Thieme Verlag, herausgegeben von M. Regitz und J. Falbe.
- [11] J. Wiesinger, H. D. Zeuschner: "Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)", unter <http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/abgas/hc.htm> (abgerufen am 25.01.2013).
- [12] International Agency for Research on cancer (IARC): "Diesel Engine Exhaust Carcinogenic" press release No. 213 from 12 June 2012, unter [http://press.iarc.fr/pr213\\_E.pdf](http://press.iarc.fr/pr213_E.pdf) (abgerufen am 25.01.2013).
- [13] Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EG des Rates, *Amtsblatt Nr. L 350 vom 28/12/1998 S. 0058 - 0068*, unter <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31998L0070:DE:HTML> (abgerufen am 25.01.2013).
- [14] A. Ding, B. K. Keppler, Chemie für Biologen, **1997**, Spektrum Verlag.

- [15] Umweltbundesamt 2012: "Tab. Grenzwerte für Schadstoffemissionen von PkW", unter <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2363> (abgerufen am 28.01.2013).
- [16] Z. Liu, S. I. Woo, *Catal. Rev.*, **2006**, 48, 43.
- [17] S. Matsumoto, M. Takeuchi, *Top. Catal.* **2004**, 28, 151.
- [18] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat, G. Eigenberger, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 1333.
- [19] J. Despres, M. Koebel, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, *Appl. Catal. B, Environ.* **2003**, 43, 389.
- [20] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2008: "Luft Immissionskataster, Stickstoffdioxid", unter [http://atlas.umwelt.hessen.de/atlas/luft/ik/qualitaet/no2/no2\\_txt.htm](http://atlas.umwelt.hessen.de/atlas/luft/ik/qualitaet/no2/no2_txt.htm) (abgerufen am 31.01.2013).
- [21] N. Schlüter: "Lachgas ist Ozonkiller Nummer Eins" in der Financial Times Deutschland vom 28.08.2009 unter <http://www.ftd.de/wissen/natur/:nachfolger-der-fck-ws-lachgas-ist-ozonkiller-nummer-eins/558981.html> (abgerufen am 31.01.2013).
- [22] V. Gutmann, E. Hengge, *Anorganische Chemie* 5. Auflage, **1990**, Wiley-VCH Verlag.
- [23] Ch. Angele: Stickstoffmonoxid (NO) - Ein kleines Molekül mit großer Wirkung, Artikel vom 14.10.2008 unter <http://www.medizinnetz.de/wissenswertes/stickstoffmonoxid-no-ein-kleines-molekuel-mit-grosser-wirkung/> (abgerufen am 31.01.2013).
- [24] European Medicines Agency 2012: "INOmax - nitric oxide", unter [http://www.emea.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/medicines/human/medicines/000337/human\\_med\\_000836.jsp](http://www.emea.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/medicines/human/medicines/000337/human_med_000836.jsp) (abgerufen am 31.01.2013).
- [25] Umweltbundesamt 2013: "Luft-und Luftreinhalte - Stickstoffoxide", unter <http://www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/no.htm> (abgerufen am 05.02.2013).
- [26] J. Witten, W. Stec-Lazaj, Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- [27] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2011: "Stickstoffoxide (NO/NO<sub>2</sub>)" unter <http://www.hlug.de/start/luft/luftschadstoffe/stickstoffoxide.html> (abgerufen am 05.02.2013).
- [28] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg "Relevante Luftschadstoffe - Stickstoffoxide", unter <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18622/> (abgerufen am 05.02.2013).
- [29] G. Jander, H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie, 10. Auflage, **1987**, Springer-Verlag.
- [30] Marquardt u. Schäfer, Lehrbuch der Toxikologie, Mannheim, **1994**, BI Wissenschaftlicher Verlag.

- [31] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, *Catal. Today*, **2000**, 59, 335.
- [32] W. Weisweiler, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 441.
- [33] Römpp-Lexikon Chemie 10. Auflage, **1996**, Thieme Verlag, herausgegeben von M. Regitz und J. Falbe.
- [34] E. Seker, N. Yasyerli, E. Gulari, Ch. Lambert, R. H. Hammerle, *Appl. Catal. B, Environ.* **2002**, 37, 27.
- [35] X. Baur, **1990**, *Lung* 606, (Suppl. 13).
- [36] Verband der Automobilindustrie 2011: "AdBlue®", unter <http://www.vda.de/de/arbeitsgebiete/adblue/index.html> (abgerufen am 11.02.2013).
- [37] K. Kato, T. Inoue, H. Nohira, K. Nakanishi, S. Iguchi, T. Kihara, H. Muraki, (Toyota) European Patent Application 0573672 A1, **1993**.
- [38] S. Motohisa, S. Tadashi, M. Naoto, I. Satachi, K. Kaichi, T. Toshiaki, T. Syuji, – EP0613714, **1994**.
- [39] S. Matsumoto, *Cattech*, **2000**, 4 (2), 102.
- [40] C. Hagelüken, *Autoabgaskatalysatoren* **2001**, Expert-Verlag Renningen.
- [41] W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley, D. E. Webster, *Appl. Catal. B, Environ.* **1995**, 7, 153.
- [42] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *Catal. Today* **1996**, 27, 63.
- [43] M. Misono, T. Inui, *Catal. Today* **1999**, 51, 369.
- [44] Römpp-Lexikon Chemie 10. Auflage, **1997**, Thieme Verlag, herausgegeben von M. Regitz und J. Falbe.
- [45] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, 25, 115.
- [46] M. Schneider, W. Weisweiler, NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalysatoren zur katalysierten Reinigung von Abgasen mager betriebener Verbrennungsmotoren, in: Direkteinspritzung im Ottomotor II, (Hrsg. U. Spicher u.a.), **1999**, Expert-Verlag, Renningen.
- [47] T. J. Toops, D. B. Smith, W. S. Epling, J. E. Parks, W. P. Partridge, *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, 58, 255.
- [48] T. Lesage, J. Saussey, S. Malo, M. Hervieu, C. Hedouin, G. Blanchard, M. Daturi, *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, 72, 166.

- [49] S. Roy, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4054.
- [50] Datenblatt *Bariumnitrat* der Firma Merck, abgerufen am 13.03.2013.
- [51] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh, *Catal. Lett.* **2000**, *66*, 71.
- [52] C. Hess, J. H. Lundsford, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6358.
- [53] P. J. Schmitz, R. J. Baird, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4172.
- [54] B. Westerberg, E. Fridell, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *165*, 249.
- [55] P. Forzatti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, *Catal. Today*, **2006**, *117*, 316.
- [56] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti, *J. Catal.* **2004**, *222*, 377.
- [57] I. Nova, L. Castoldi, F. Prinetto, V. Dal Santo, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, G. Ghiotti, R. Psaro, S. Recchia, *Top. Catal.* **2004**, *30-31*, 181.
- [58] G. Liu, P. X. Gao, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 552.
- [59] G. W. Graham, H. W. Jen, W. Chun, H. P. Sun, X. Q. Pan, R. W. McCabe, *Catal. Lett.* **2004**, *93 (3-4)*, 129.
- [60] D. Uy, A. E. O'Neill, J. Li, W. L. H. Watkins, *Catal. Lett.* **2004**, *95 (3-4)*, 191.
- [61] M. Eberhardt, R. Riedel, U. Göbel, J. Theis, E. S. Lox, *Top. Catal.* **2004**, *30/31*, 135.
- [62] M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, M. Wittrock, U. Göbel, A. Baiker, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *63*, 232.
- [63] T. Szailer, J. H. Kwak, D. H. Kim, J. Szanyi, C. Wang, C. H. F. Peden, *Catal. Today*, **2006**, *114*, 86.
- [64] B. H. Jang, T. H. Yeon, H. S. Han, Y. K. Park, J. E. Yie, *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 21.
- [65] S. Elbouazzaoui, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, *Top. Catal.* **2004**, *30-31*, 493.
- [66] C. M. L. Scholz, B. H. W. Maes, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Appl. Catal. A*, **2007**, *332*, 1.
- [67] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *64*, 25.
- [68] J. A. Sullivan, O. Keane, A. Cassidy, *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *75*, 102.
- [69] H. Mahzoul, J. F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *20*, 47.

- [70] A. Martin: "Autoabgaskatalyse – Die Chemiefabrik im Motorraum" in der aktuellen Wochenschau der GDCh, Woche 17, 2008 unter:  
<http://www.aktuelle-wochenschau.de/2008/woche17/woche17.html>  
 (abgerufen am 19.02.2013).
- [71] S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell, *Appl. Catal. B* **2002**, *36*, 145.
- [72] P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M. S. Hegde, *J. Catal.* **2000**, *196*, 293.
- [73] S. Roy, M. S. Hegde, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 811.
- [74] Y. Su, K. S. Kabin, M. P. Harold, M. D. Amiridis, *Appl. Catal. B*, **2007**, *71*, 207.
- [75] J. P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, *Appl. Catal. B*, **2008**, *81*, 150.
- [76] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B*, **2006**, *62*, 319.
- [77] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B*, **2003**, *46*, 429.
- [78] K. Yamamoto, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, *J. Catal.* **2006**, *238*, 449.
- [79] P. H. Han, Y. K. Lee, S. M. Han, H. K. Rhee, *Top. Catal.* **2001**, *16*, 165.
- [80] F. Basile, G. Fornasari, A. Gambatesa, M. Livì, A. Vaccari, *Catal. Today* **2007**, *119*, 59.
- [81] Y. Liu, M. Meng, X. G. Li, L. H. Guo, Y. Q. Zha, *Chem. Eng. Res. Des.* **2008**, *86*, 932.
- [82] M. A. Peralta, V. G. Milt, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *J. Catal.* **2006**, *242*, 118.
- [83] J. H. Kwak, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. B*, **2008**, *84*, 545.
- [84] S. Philipp, A. Drochner, J. Kunert, H. Vogel, J. Theis, E. S. Lox, *Top. Catal.* **2004**, *30/31*, 235.
- [85] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today*, **1999**, *50*, 285.
- [86] Lexikon der Chemie, **1998**, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Fachkoordination : H. D. Jakubke, R. Karcher.
- [87] G. Ranga Rao, B. G. Mishra, *Bull. Catal. Soc. India*, **2003**, *2*, 122.
- [88] M. Ricken, J. Nölting, I. Riess, *J. Solid State Chem.* **1984**, *54*, 89.
- [89] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 773.
- [90] A. Troveralli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1996**, *38*, 439.
- [91] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, **2003**, *301*, 935.

- [92] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Nature*, **2000**, 404, 265.
- [93] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X.E. Verykios, *Science*, **2004**, 303, 993.
- [94] J. Kaspar, M. Graziani, P. Fornasiero, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, eds, Elsevier Science B. V. Amsterdam, vol. 29, Ch. 184, **2000**.
- [95] J. E. Fallah, S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Majerus, O. Touret F. Villain, F. L. Normand, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5522.
- [96] G. Ranga Rao, *Bull. Mater. Sci.* **1999**, 22, 89.
- [97] G. Ranga Rao, P. Fornasiero, J. Kaspar, S. Meriani, R. D. Monte, M. Graziani, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 96, 631.
- [98] J. Y. Luo, W. S. Epling, G. Qi, W. Li, *Catal. Lett.* **2012**, 142, 946.
- [99] D. Bhatia, R. W. McCabe, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *J. Catal.* **2009**, 266, 106.
- [100] M. Hatanaka, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, A. Suda, H. Shinjoh, *J. Catal.* **2009**, 226, 182.
- [101] C. Shi, Y. Ji, U. M. Graham, G. Jacobs, M. Crocker, Z. Zhang, Y. Wang, T. J. Toops, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 119-120, 183.
- [102] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 51, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 16.
- [103] E. Rohart, V. Belliere-Baca, K. Yokota, V. Harle, C. Pitois, *Top. Catal.* **2007**, 42-43, 71.
- [104] Y. Ji, T. J. Toops, M. Crocker, *Catal. Lett.* **2007**, 119, 257.
- [105] M. Crocker, *Investigation of Aging Mechanisms in Lean NO<sub>x</sub> Traps*, **2010**.
- [106] A. Martinez-Arias, J. Soria, J. C. Conesa, X. L. Seoane, A. Arcoya, R. Catalufia, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 1679.
- [107] G. Li, K. Kaneko, S. Ozeki, *Langmuir*, **1997**, 13, 5894.
- [108] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, S. Sambasivan, D. Fischer, A. Maiti, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 9929.
- [109] Y. Namai, K. Fukui, Y. Iwasawa, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 49.
- [110] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 51, 9.
- [111] M. Nolan, S. C. Parker, G. W. Watson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2256.

- [112] B. M. Weckhuysen, *In-situ Spectroscopy of Catalysts*, **2004**, American Scientific Publishers.
- [113] B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4351.
- [114] R. P. Eischens, W. A. Plisken, S. A. Francis, *J. Chem. Phys.* **1954**, 24, 1786.
- [115] I. E. Wachs, *Top. Catal.* **1999**, 8, 57
- [116] G. Mestl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 158, 45.
- [117] M. A. Banares, H. Hu, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1994**, 150, 407.
- [118] M. de Boer, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger, M. A. Vuurman, I. E. Wachs, J. G. Geus, *Catal. Lett.* **1991**, 11, 227.
- [119] J. M. Jehng, H. Hu, X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1996**, 28, 335.
- [120] H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10911.
- [121] M. V. Martinez-Huerta, G. Deo, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 11441.
- [122] C. Santos, M. E. Fraga, Z. Kozakiewicz, N. Lima, *Res. Microbiol.* **2010**, 161, 168.
- [123] I. R. Burling, R. J. Yokelson, D. W. T. Griffith, T. J. Johnson, P. Veres, J. M. Roberts, C. Warneke, S. P. Urbanski, J. Reardon, D. R. Weise, W. M. Hao, J. de Gouw, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 11115.
- [124] T. D. Rapson, H. Dacres, *Trends Anal. Chem.* **2014**, 54, 65.
- [125] F. Adar, A. Whitley, E. Leroy, FT-IR-Raman Combination: “The perfect analytical solution for vibrational spectroscopists”, Artikel vom 01.08.2009 unter: [www.spectroscopyonline.com/ft-ir-raman-combination-perfect-analytical-solution-vibrational-spectroscopists?id=&sk=&date=&pageID=3](http://www.spectroscopyonline.com/ft-ir-raman-combination-perfect-analytical-solution-vibrational-spectroscopists?id=&sk=&date=&pageID=3) (abgerufen am 19.03.2016).
- [126] T. Gross, L. Giebeler, C. Hess, *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, 84, 073109.
- [127] A. Daniel, S. Loridant, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 1312.
- [128] J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **1942**, 32, 285.
- [129] J. E. Perez, R. T. Meyer, CIC Photonics, Inc. 3825 Osuna Rd. NE Ste. 6&7, Albuquerque, NM 87105.
- [130] G. Wedler, Adsorption – Einführung in Physisorption und Chemisorption, **1970**, Verlag Chemie Weinheim.
- [131] P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, Y. Shi, E. M. Eyring, R. D. Ernst, *Chem. Mater.* **2006**, 18 (21), 5144.

- [132] X. W. Liu, K. B. Zhou, L. Wang, B. Y. Wang, Y. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (9), 3140.
- [133] V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, J. L. d' Itri, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5341.
- [134] Y. M. Choi, H. Abernathy, H. T. Chen, M. C. Lin, M. Liu, *ChemPhysChem*. **2006**, *7*, 1957.
- [135] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer, S. H. Overbury, *Langmuir*, **2010**, *26* (21), 16595.
- [136] V. G. Keramidias, W. B. White, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59* (3), 1561.
- [137] F. Vindigni, M. Manzoli, A. Damin, T. Tabakova, A. Zecchina, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4356.
- [138] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48* (1), 178.
- [139] A. Filtschew, K. Hofmann, Ch. Hess, *J. Phys. Chem. C* **2016**,
- [140] J. P. Mathieu, M. Lounsbury, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 196.
- [141] D. H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 6. Auflage, **1991**.
- [142] C. Binet, A. Badri, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6392.
- [143] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4669.
- [144] Y. Lee, G. He, A. J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I. P. Herman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12952.
- [145] R. Q. Long, Y. P. Huang, H. L. Wan, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 29.
- [146] D. G. Karraker, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1968**, *4*, 309.
- [147] N. Sergent, M. Epifani, E. Comini, G. Faglia, T. Pagnier, *Sens. Actuators B* **2007**, *126*, 1.
- [148] Römpp-Lexikon Biochemie und Molekularbiologie 6. Auflage, **2000**, Thieme Verlag, herausgegeben von A. Pühler, M. Regitz, R. D. Schmid.
- [149] C. H. Langford, D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Anorganische Chemie*, **1992**, Wiley VCH Weinheim.
- [150] Getis Stoffdatenbank, Eintrag zu Stickstoffdioxid, abgerufen am 15.11.2015.
- [151] A. Filtschew, D. Stranz, Ch. Hess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9066.
- [152] M. S. Brogan, T. J. Dines, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1461.
- [153] L. L. Murrell, S. J. Tauster, D. R. Anderson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *71*, 275.

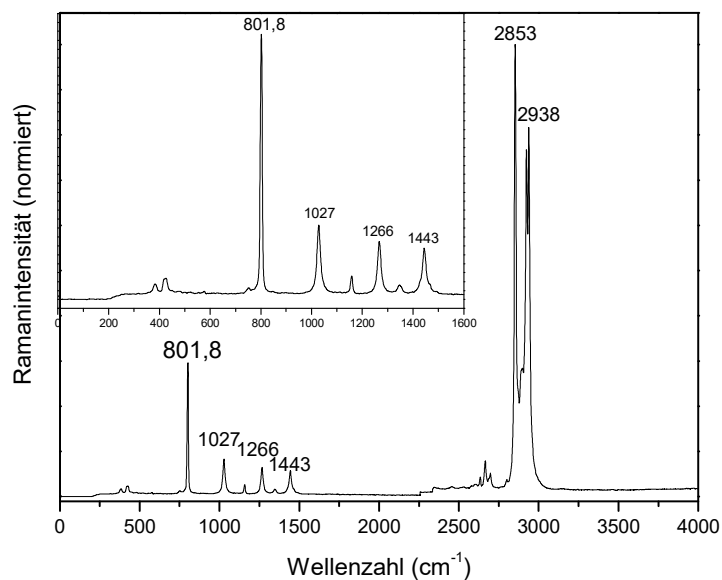


- [154] M. Hatanaka, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, A. Suda, H. Shinjoh,  
*J. Catal.* **2009**, 226, 182.
- [155] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rekas, *J. Mol. Struct.* 2001, 596, 151.

## 7. Anhang

### 7.1 Ramanspektrum von Cyclohexan

In Abb. 145 ist das Ramanspektrum von Cyclohexan zu sehen.



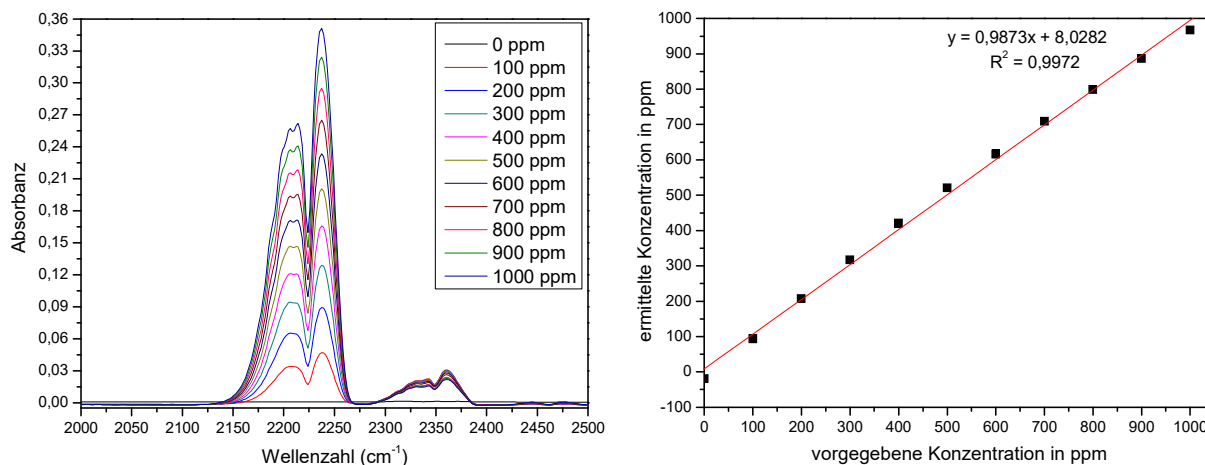
**Abb. 145:** Das Ramanspektrum von Cyclohexan.

Mit dem oben abgebildeten Ramanspektrum von Cyclohexan wurde die Laserwellenlänge kalibriert, indem geprüft wurde, ob die für die Substanz charakteristische Bande bei  $801,8 \text{ cm}^{-1}$  auch im erhaltenen Ramanspektrum bei dieser Wellenzahl auftrat.

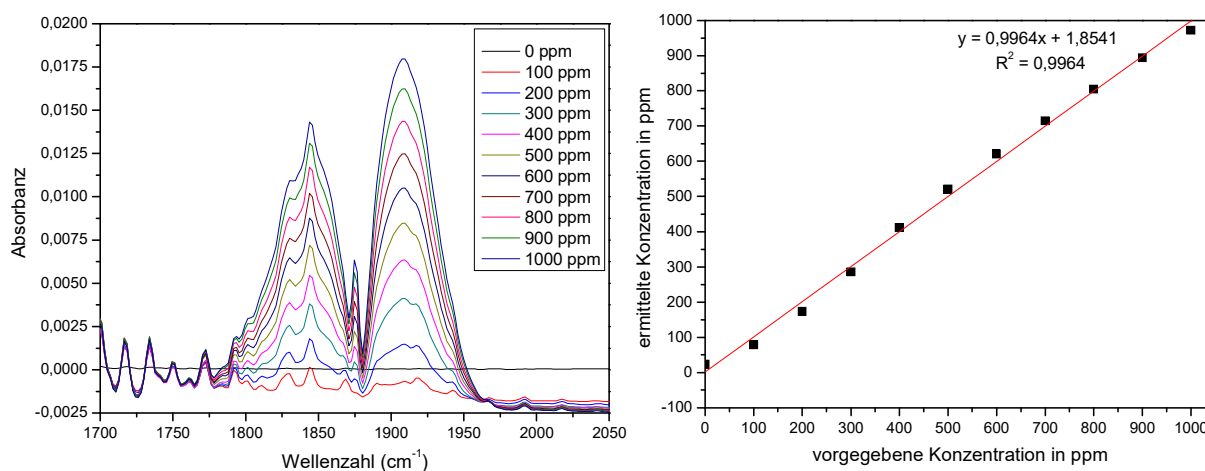
## 7.2 FTIR-Kalibrationsspektren von N<sub>2</sub>O, NO und NO<sub>2</sub>

In den Abbildungen 146, 147 und 148 sind je die Kalibrationsspektren und Kalibrationskurven von Distickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid dargestellt.

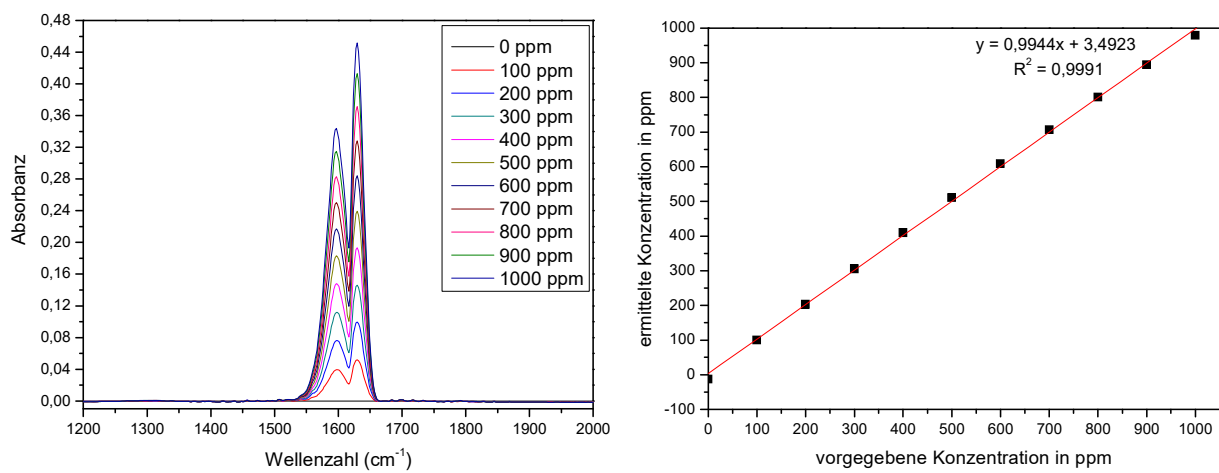
Für jedes Stickstoffoxid wurden in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 1000 ppm in Intervallen von 100 ppm je elf Kalibrationspunkte ermittelt.



**Abb. 146:** Die FTIR-Kalibrationsspektren (links) und die Kalibrationskurve (rechts) von N<sub>2</sub>O.



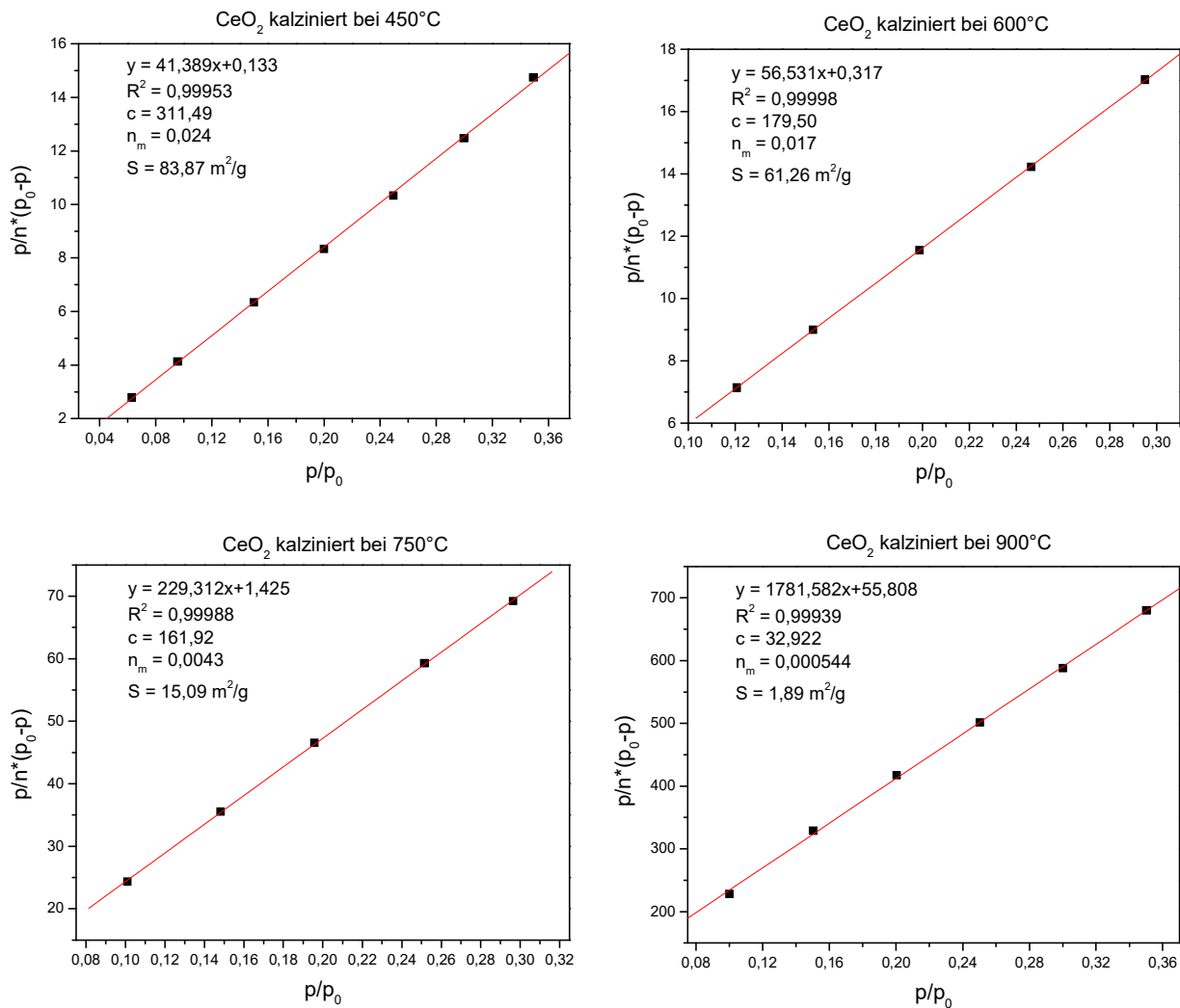
**Abb. 147:** Die FTIR-Kalibrationsspektren (links) und die Kalibrationskurve (rechts) von NO.



**Abb. 148:** Die FTIR-Kalibrationsspektren (links) und die Kalibrationskurve (rechts) von NO<sub>2</sub>.

## 7.3 Auswertungen der BET-Messdaten der CeO<sub>2</sub>-Proben

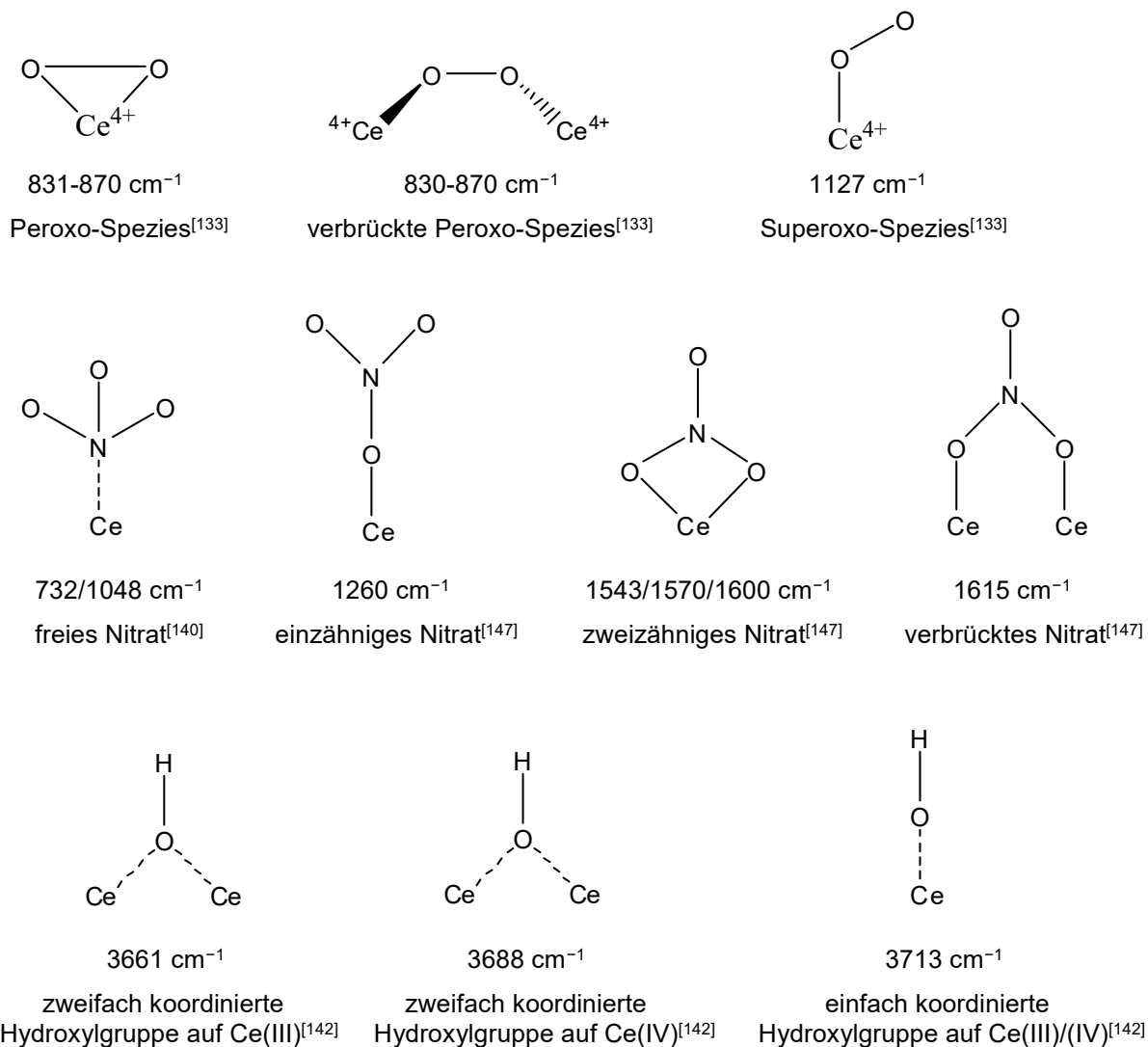
In Abb. 149 befinden sich die linearisierten BET-Isothermen von den CeO<sub>2</sub>-Proben.



**Abb. 149:** Die linearisierten BET-Isothermen der CeO<sub>2</sub>-Proben.

## 7.4 Strukturvorschläge der entstandenen Adsorbate auf Cerdioxid

In Abb. 150 sind die vorgeschlagenen Strukturformeln von Adsorbaten gezeichnet, die sich auf der Oberfläche des Cerdioxids während der Einspeicherung von Stickstoffoxiden gebildet haben.



**Abb. 150:** Vorgeschlagene Strukturformeln der auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche entstandenen Adsorbate.

## 7.5 Abkürzungen und Symbole

### Symbole

$\alpha$	Wärmeausdehnungskoeffizient	[K <sup>-1</sup> ]
Å	Ångström	[10 <sup>-10</sup> m]
$\lambda$	Luftzahl	[-]
$\lambda$	Wellenlänge	[m]
N <sub>A</sub>	Avogadro-Konstante	[6,023 · 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> ]
p	Druck	[mbar]
R	ideale Gaskonstante	[8,314 JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
RT	Raumtemperatur	[°C, K]
T	Temperatur	[°C, K]

### Abkürzungen

Abb.	Abbildung
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (charge-coupled device)
DOC	Dieseloxydationskatalysator (diesel oxidation catalyst)
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
EPR	Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance)
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
HC	Sammelbegriff für Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons)
IR	Infrarot
IRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (Low-Energy Electron Diffraction)

Lkw	Lastkraftwagen
NC-AFM	Rasterkraftmikroskop im Nicht-Kontakt-Modus (noncontact atomic force microscopy)
NMHC	Nichtmethankohlenwasserstoffe (Non-Methane Hydrocarbons)
NSC	NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator (NO <sub>x</sub> storage catalyst)
Pkw	Personenkraftwagen
PM	Feinstaub/Dieselfuß (Particulate Matter)
PN	Partikelanzahl (particle number)
SCR	selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction)
STM	Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TWC	Drei-Wege-Katalysator (Three-way Catalyst)
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
VDA	Verband der Automobilindustrie
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (X-ray absorption near-edge spectroscopy)
XPS	Röntgenphototelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)



## 7.6 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1 Kraftfahrzeuge in Deutschland in den Jahren 2007 - 2012. <sup>[5]</sup>
- Abb. 2 Wichtigste Komponenten und Produkte bei der vollständigen motorischen Verbrennung. <sup>[6]</sup>
- Abb. 3 Die Abgaszusammensetzungen von Otto- und Dieselmotor. <sup>[8]</sup>
- Abb. 4 Die Schadstoffreduzierung im Benzinmotor. <sup>[8]</sup>
- Abb. 5 Quellen der Stickstoffdioxid-Emissionen in Hessen. <sup>[26]</sup>
- Abb. 6 Angriffsbereiche von verschiedenen Luftschadstoffen im Atemtrakt. <sup>[26]</sup>
- Abb. 7 Mechanismus der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung und Reduktion an einem Speicherkatalysator. <sup>[39]</sup>
- Abb. 8 Die NO<sub>x</sub>-Speicherfähigkeit und HC-Konversionsrate verschiedener Katalysatoren bei 300°C mit der allgemeinen Zusammensetzung Pt/M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit M = Mg, Ba, Sr, Na, K, Cs. <sup>[17]</sup>
- Abb. 9 Zur Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in BaO vorgeschlagener Mechanismus. <sup>[52]</sup>
- Abb. 10 Bildung von Nitrit durch molekulare Adsorption von NO an BaO. <sup>[53]</sup>
- Abb. 11 Molekulare Adsorption von NO<sub>2</sub> an BaO mit der parallelen Bildung von Nitrit und Nitrat. <sup>[53]</sup>
- Abb. 12 Die Bildung von verbrücktem Nitrit durch Adsorption von NO<sub>2</sub> an BaO mit anschließender Oxidation des Nitrits zum verbrückten Nitrat durch weiteres NO<sub>2</sub>. <sup>[53]</sup>
- Abb. 13 Einspeicherung von Stickstoffdioxid an Bariumoxid durch dissoziative Adsorption. <sup>[53]</sup>
- Abb. 14 Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von Nitrat via Nitrit aus NO<sub>2</sub> und BaO mit nachfolgender Adsorption von weiterem NO<sub>2</sub>. <sup>[53]</sup>
- Abb. 15 Die zwei unterschiedlichen Mechanismen, nach denen die Oxidation und Einspeicherung von NO in einen Katalysator der Zusammensetzung Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgt. <sup>[55]</sup>
- Abb. 16 Das Phasendiagramm von CeO<sub>2-x</sub> im Bereich der Zusammensetzung von  $2 > 2 - x > 1,714$  und im Temperaturbereich von  $600 < T < 1300$  K. <sup>[88]</sup>
- Abb. 17 Adsorption von NO an CeO<sub>2</sub> unter Bildung von Nitrit. <sup>[106]</sup>
- Abb. 18 Oxidation von Nitrit zu Nitrat durch ein Oberflächenoxid-Ion eines anderen Ce(IV)-Zentrums.

- Abb. 19 Adsorption von NO unter Bildung von  $\text{NO}^-$  mit anschließender Dimerisierung zu *cis*- und *trans*-Hyponitrit. <sup>[106]</sup>
- Abb. 20 Zerfall des *cis*-Hyponitrits.
- Abb. 21 Gasmischanlage zur Durchführung der Einspeicherungsexperimente.
- Abb. 22 Der Spektroskopie-Teil der Versuchsanordnung.
- Abb. 23 Schematischer Aufbau des Ramanspektrometers. <sup>[126]</sup>
- Abb. 24 Schematische Darstellung des Sondenkopfes.
- Abb. 25 Die Gaszelle nach dem Design von White. <sup>[129]</sup>
- Abb. 26 Design der Raman-Zelle für die Messungen.
- Abb. 27 Der Aufbau des Metallblocks für die Heizung der Raman-Zelle (Innenansicht).
- Abb. 28 Die Aufsicht auf den Metallblock.
- Abb. 29 Schematische Darstellung des verwendeten Thermogravimeters.
- Abb. 30 Arbeitsprinzip des Oberflächen- und Porenanalysegeräts.
- Abb. 31 Zeitlicher Temperaturverlauf der Kalzinierung von Cer(III)nitrat-Hexahydrat.
- Abb. 32 Zeitlicher Temperaturverlauf der Kalzinierung von Tetraamminplatin(II)nitrat auf Cerdioxid.
- Abb. 33 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) von Cerdioxid nach der Kalzinierung bei 450°C ohne einstündiger Vorbehandlung mit synthetischer Luft (links) und nach der Vorbehandlung (rechts), aufgenommen bei Raumtemperatur. Die Insets zeigen die Spektren im Bereich von 530 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Vergrößerung um den Faktor 100.
- Abb. 34 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) von  $\text{CeO}_2$ , dessen Kalziniertemperatur 450°C betrug, nach Durchfluss von synthetischer Luft bei Raumtemperatur (links). Rechts sind die Spektren zusammengefasst in einer Abbildung dargestellt.
- Abb. 35 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer  $\text{CeO}_2$ -Probe, die aus Cer(III)-nitrat-Hexahydrat bei 600°C hergestellt wurde, vor und nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft, aufgenommen bei 25°C (Insets um Faktor 100 vergrößert).
- Abb. 36 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) von  $\text{CeO}_2$ , dass bei 600°C hergestellt wurde, nach der Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur (links). Die Abbildung rechts zeigt die drei Spektren in einer Darstellung.

- Abb. 37 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer bei 750°C kalzinieren  $\text{CeO}_2$ -Probe, vor (links) und nach der Vorbehandlung mit synthetischer Luft (rechts), aufgenommen bei 25°C (Inlets um Faktor 100 vergrößert).
- Abb. 38 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer Probe von Cerdioxid, die bei 750°C hergestellt wurde, nach der Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur (links). Rechts befinden sich alle drei Spektren dieser Probe.
- Abb. 39 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer  $\text{CeO}_2$ -Probe, die durch Kalzinierung von  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bei 900°C präpariert wurde, vor (links) und nach (rechts) der Vorbehandlung mit synthetischer Luft, aufgenommen bei 25°C (Inlets um Faktor 100 vergrößert).
- Abb. 40 Das Ramanspektrum (Exposure: 50, Accumulation: 2) einer bei 900°C präparierten  $\text{CeO}_2$ -Probe nach  $\text{O}_2$ -Adsorption bei Raumtemperatur (links) und der Vergleich der drei Ramanspektren (rechts).
- Abb. 41 Die Ramanspektren (Exposure: 50, Accumulation: 2) der  $\text{CeO}_2$ -Proben, im Uhrzeigersinn; vor der Vorbehandlung, nach der Vorbehandlung, nach der  $\text{O}_2$ -Adsorption.
- Abb. 42 Die relativen Intensitäten der Banden bei 831, 3661 und  $3688 \text{ cm}^{-1}$  nach der Vorbehandlung und nach der Adsorption von Sauerstoff.
- Abb. 43 Die Oberflächen der  $\text{CeO}_2$ -Proben in Abhängigkeit von ihrer Kalziniertemperatur.
- Abb. 44 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 450°C hergestellt wurde. In Abb. 44A liegen alle Spektren übereinander, in Abb. 44B sind sie nach steigendem NO-Volumen gestapelt und Abb. 44C zeigt die 3D Darstellungen der Ramanspektren. Zur besseren Übersicht wurde bei diesem nur der Bereich von  $530 - 1820 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt, da dies der Bereich ist, in dem die meisten und bedeutendsten, durch Stickstoffoxide hervorgerufenen Änderungen auftreten. Die Spektren in Abb. 44D sind Differenzspektren, da hier das Spektrum nach der Vorbehandlung von den anderen subtrahiert wurde.
- Abb. 45 Die Intensitätsverläufe der Ramanbanden während des Einspeicherungsvorgangs von NO in  $\text{CeO}_2$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass die gravierendsten Veränderungen bis zu einem Durchfluss von 0,6 mL Stickstoffmonoxid auftreten.
- Abb. 46 Die bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid entstehenden Nitrate bei Raumtemperatur (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und v = verbrücktes Nitrat).
- Abb. 47 FTIR-Spektren der Gasphase (links) und der Konzentrationsverlauf an Stickstoffmonoxid im Gasstrom mit fortlaufender Reaktionsdauer (rechts).

- Abb. 48 Das Volumen an NO, das von der CeO<sub>2</sub>-Probe eingespeichert wurde.
- Abb. 49 Gegenüberstellung der zeitlichen Verläufe der Ramanbanden, die von stickstoffhaltigen Spezies stammen, und der eingespeicherten Volumina an NO, die mit FTIR bestimmt wurden.
- Abb. 50 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid bei 200°C. Links oben in Abb. 50A sind die Spektren übereinandergelegt und rechts oben in Abb. 50B nach steigendem NO-Volumen gestapelt, dargestellt. Links unten in Abb. 50C befinden sich die 3D Darstellungen der Ramanspektren und rechts unten in Abb. 50D die Differenzspektren (vergl. Abb. 44).
- Abb. 51 Die relativen Ramanintensitäten während der Reaktion von NO mit CeO<sub>2</sub>.
- Abb. 52 Die bei der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid entstehenden Nitrate bei 200°C (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und z = zweizähniges Nitrat).
- Abb. 53 Die Gasphase nach Durchfluss durch CeO<sub>2</sub> analysiert mit FTIR-Spektroskopie.
- Abb. 54 Die Konzentrationen von NO (links) und NO<sub>2</sub> (rechts) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.
- Abb. 55 Die addierten Konzentrationen (links) und Volumina (rechts) der Stickstoffoxide.
- Abb. 56 Entwicklung der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei 732, 1048 und 1570 cm<sup>-1</sup> und der vom Cerdioxid aufgenommenen Menge an Stickstoffmonoxid.
- Abb. 57 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der NO-Einspeicherung bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 600°C hergestellt wurde. In Abb. 57A sind sie übereinandergelegt, in Abb. 57B nach steigendem Volumen gestapelt, in Abb. 57C ist die 3D Ansicht und in Abb. 57D sind die Differenzspektren.
- Abb. 58 Die Änderung der relativen Ramanintensitäten durch die Einwirkung von NO auf CeO<sub>2</sub>.
- Abb. 59 Gasphasen-FTIR-Spektren (links) und die Konzentration von NO in dieser (rechts).
- Abb. 60 Das von der CeO<sub>2</sub>-Probe eingespeicherte Volumen an Stickstoffmonoxid.
- Abb. 61 Die zeitlichen Verläufe der Ramanbanden bei 732, 1048 und 1615 cm<sup>-1</sup> und der eingespeicherten Volumina an NO.

- Abb. 62 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> bei 200°C. Links oben sind die Spektren übereinandergelegt (Abb. 62A), dann gestapelt (Abb. 62B), links unten die 3D Ansicht (Abb. 62C) und schließlich die Differenzspektren (Abb. 62D).
- Abb. 63 Die relativen Ramanintensitäten während der NO-Einspeicherung in CeO<sub>2</sub>.
- Abb. 64 Die FTIR-Spektren des Abgases.
- Abb. 65 Die Konzentrationsverläufe von Stickstoffmonoxid (links) und Stickstoffdioxid (rechts).
- Abb. 66 Die Konzentrationen von NO und NO<sub>2</sub> (links) sowie deren Volumina (rechts).
- Abb. 67 Die Veränderungen der rel. Ramanintensitäten (Banden bei 732, 1048 und 1570 cm<sup>-1</sup>) und der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid in mL.
- Abb. 68 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 750°C hergestellt wurde in gewohnter Anordnung (Abb. 68A übereinander, Abb. 68B nach steigendem Volumen, Abb. 68C 3D Ansicht und Abb. 68D die Differenzspektren).
- Abb. 69 Die Intensitätsverläufe der Ramanbanden während der Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub>.
- Abb. 70 Die FTIR-Spektren (links) und die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid in Abhängigkeit von der Zeit (rechts).
- Abb. 71 Das bei Raumtemperatur eingespeicherte Volumen an Stickstoffmonoxid in der bei 750°C kalzinierten CeO<sub>2</sub>-Probe.
- Abb. 72 Die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die von den stickstoffhaltigen Spezies stammen und die eingespeicherten Volumina an Stickstoffmonoxid.
- Abb. 73 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid, welches Temperaturen bis 750°C ausgesetzt war, bei 200°C. In Abb. 73A sind die Spektren übereinandergelegt, in Abb. 73B gestapelt, in Abb. 73C befinden sich die Ramanspektren in der 3D-Ansicht und in Abb. 73D sind die Differenzspektren gezeigt.
- Abb. 74 Die relativen Intensitäten während der Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub>, das bei 750°C kalziniert wurde bei einer Reaktionstemperatur von 200°C.
- Abb. 75 Die Nitrate, die bei der Einspeicherung von NO in CeO<sub>2</sub> (750°C) bei 200°C entstehen, (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat).
- Abb. 76 Links die FTIR-Spektren des Gasstromes nach Durchströmung der CeO<sub>2</sub>-Probe, rechts die Konzentration von Stickstoffmonoxid in ppm in Abhängigkeit von der Zeit.

- Abb. 77 Das Volumen an NO, das bei 200°C von der CeO<sub>2</sub>-Probe eingespeichert wurde.
- Abb. 78 Die relativen Ramanintensitäten (732 u. 1048 cm<sup>-1</sup>) und die Volumina an NO.
- Abb. 79 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO bei Raumtemperatur in eine CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 900°C synthetisiert wurde, die Anordnung ist wie üblich (Abb. 79A übereinander, Abb. 79B nach steigendem Volumen, Abb. 79C 3D Ansicht und Abb. 79D Differenzspektrum).
- Abb. 80 Die FTIR-Spektren der Gasphase nach dem Durchfluss von Stickstoffmonoxid durch die bei 900°C hergestellte CeO<sub>2</sub>-Probe (links) und die Konzentrationen an NO (rechts).
- Abb. 81 Das bei Raumtemperatur eingespeicherte Volumen von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid, welches bei 900°C hergestellt wurde.
- Abb. 82 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in einer bei 900°C hergestellten Probe von Cerdioxid bei einer Temperatur von 200°C, die Anordnung der Spektren verläuft wie bei den anderen Abbildungen auch (Abb. 82A übereinander, Abb. 82B nach steigendem Volumen, Abb. 82C 3D Ansicht und Abb. 82D Differenzspektrum).
- Abb. 83 Die erhaltenen FTIR-Spektren nach Kontakt von Stickstoffmonoxid mit bei 900°C hergestelltem Cerdioxid (links) und die Konzentrationen an NO (rechts).
- Abb. 84 Das Volumen an NO, das in einer CeO<sub>2</sub>-Probe bei 200°C eingespeichert wurde, die einer Temperatur von 900°C ausgesetzt war.
- Abb. 85 Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur (links) und 200°C (rechts) in Proben von Cerdioxid, die unterschiedlich hohen Temperaturen ausgesetzt waren.
- Abb. 86 Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffmonoxid bei 25°C und 200°C in Proben von Cerdioxid, die jeweils bei der identischen Temperatur kalziniert wurden.
- Abb. 87 Die Ramanspektren (Exposure: 120, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 450°C hergestellt wurde. Die Anordnung der Spektren entspricht der wie bei der Messreihe mit Stickstoffmonoxid (Abb. 87A alle Spektren liegen übereinander; Abb. 87B die Spektren sind nach steigendem NO<sub>2</sub>-Volumen gestapelt; Abb. 87C beinhaltet die 3D-Darstellungen; in Abb. 87D sind die Differenzspektren zu sehen).
- Abb. 88 Die Intensitäten der Ramanbanden während der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub>. Die Veränderungen treten auf bis die Probe von einem Volumen von ca. 2 mL NO<sub>2</sub> durchströmt wurde.

- Abb. 89 Die bei der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid entstehenden Nitrate bei Raumtemperatur (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und v = verbrücktes Nitrat).
- Abb. 90 Die FTIR-Spektren der Gasphase (links) und der Konzentrationsverlauf an Stickstoffdioxid im Gasstrom mit fortlaufender Reaktionsdauer (rechts).
- Abb. 91 Das Volumen an  $\text{NO}_2$ , das von der  $\text{CeO}_2$ -Probe bei Raumtemperatur eingespeichert wurde.
- Abb. 92 Gegenüberstellung der zeitlichen Verläufe der Ramanbanden, die von den stickstoffhaltigen Adsorbaten stammen, und der eingespeicherten Volumina an  $\text{NO}_2$ .
- Abb. 93 Die Ramanspektren (Exposure: 120, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid bei  $200^\circ\text{C}$ . In Abb. 93A liegen die Spektren übereinander, in Abb. 93B sind sie nach steigendem  $\text{NO}_2$ -Volumen gestapelt. Abb. 93C und Abb. 93D zeigen die Spektren in 3D Ansicht (vergl. Abb. 87).
- Abb. 94 Die relativen Ramanintensitäten während der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{CeO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$ . Die relative Intensität der Bande bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  ist nicht eindeutig bestimmbar, da sie nur als Schulter der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  auftritt.
- Abb. 95 Die bei der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid entstehenden Nitrate bei  $200^\circ\text{C}$  (f = freies Nitrat, e = einzähniges Nitrat und z = zweizähniges Nitrat).
- Abb. 96 Die FTIR-Gasphasenspektren nach Kontakt mit der Speichersubstanz.
- Abb. 97 Die Konzentrationen an NO (links) und  $\text{NO}_2$  (rechts).
- Abb. 98 Die kumulierten Konzentrationen und Volumina an NO (links) und  $\text{NO}_2$  (rechts).
- Abb. 99 Entwicklung der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei 732, 1543, 1570 und  $1600\text{ cm}^{-1}$  und der vom Cerdioxid aufgenommenen Menge an Stickstoffdioxid.
- Abb. 100 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur in eine Probe von  $\text{CeO}_2$ , die bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellt wurde. Die Ramanspektren sind wie folgt angeordnet: (Abb. 100A übereinander, Abb. 100B nach steigendem Volumen, Abb. 100C 3D Ansicht und Abb. 100D Differenzspektrum).
- Abb. 101 Die Änderung der relativen Ramanintensitäten durch die Einwirkung von  $\text{NO}_2$  auf  $\text{CeO}_2$ .
- Abb. 102 Die FTIR-Spektren des Abgases nach Durchfluss durch bei  $600^\circ\text{C}$  kalzinierendes Cerdioxid und die resultierenden Konzentrationen an Stickstoffdioxid.

- Abb. 103 Das bei Raumtemperatur eingespeicherte Volumen an Stickstoffdioxid in Cerdioxid, welches bei 600°C hergestellt wurde.
- Abb. 104 Die relativen Intensitäten der Ramanbanden, die von den stickstoffhaltigen Adsorbaten resultieren und die eingespeicherten Volumina an Stickstoffdioxid.
- Abb. 105 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid bei einer Temperatur von 200°C in bei 600°C synthetisiertem Cerdioxid.
- Abb. 106 Der Verlauf der relativen Intensitäten der Ramanbanden während der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub> bei 200°C. Die relative Intensität der Bande bei 1048 cm<sup>-1</sup> ist, wie auch bei der CeO<sub>2</sub>-Probe, die bei 450°C kalziniert wurde, nicht eindeutig bestimmbar, da sie nur als Schulter der Bande bei 1174 cm<sup>-1</sup> zu erkennen ist.
- Abb. 107 Die FTIR-Spektren der resultierenden Gasphase.
- Abb. 108 Die Konzentrationen der beiden Stickstoffoxide NO und NO<sub>2</sub>.
- Abb. 109 Die addierten Konzentrationen und Volumina der eingespeicherten Stickstoffoxide.
- Abb. 110 Die Veränderungen der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei 732, 1543, 1570 und 1600 cm<sup>-1</sup> und die Zunahme der vom Cerdioxid chemisorbierten Menge an Stickstoffoxid.
- Abb. 111 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur in Cerdioxid, das bei 750°C hergestellt wurde.
- Abb. 112 Die Veränderungen der relativen Intensitäten der Ramanbanden während der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in bei 750°C kalziniertes CeO<sub>2</sub>.
- Abb. 113 Die Gasphasen-FTIR-Spektren nach Durchfluss von NO<sub>2</sub> durch bei 750°C kalziniertes CeO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (links) und die Konzentrationen an Stickstoffdioxid im Abgas (rechts).
- Abb. 114 Das Volumen an NO<sub>2</sub>, das bei Raumtemperatur von der bei 750°C synthetisierten CeO<sub>2</sub>-Probe aus dem Prüfgas entfernt wurde.
- Abb. 115 Die relativen Ramanintensitäten der Banden bei 732, 1048 und 1615 cm<sup>-1</sup>, und die eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid.
- Abb. 116 Die Ramanspektren (Exposure: 120, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> bei 200°C in einer bei 750°C kalzinierten CeO<sub>2</sub>-Probe.



- Abb. 117 Die Änderungen der Ramanintensitäten mit dem Fortschreiten der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{CeO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$ . Die Intensität der Bande bei  $1048\text{ cm}^{-1}$  wurde nicht bestimmt, weil sie nur als Schulter der Bande bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  auftritt und die Intensitäten der Banden bei  $1543$ ,  $1570$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  nicht, weil ihre Intensitäten dafür zu gering sind.
- Abb. 118 Die FTIR-Spektren der Gasphase bei  $200^\circ\text{C}$  (links) und der Konzentrationsverlauf des Stickstoffdioxids (rechts).
- Abb. 119 Das bei  $200^\circ\text{C}$  von der bei  $750^\circ\text{C}$  hergestellten  $\text{CeO}_2$ -Probe entfernte Volumen an  $\text{NO}_2$  aus dem Gasstrom.
- Abb. 120 Die relativen Intensitäten der Ramanbande bei  $732\text{ cm}^{-1}$  und die eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid. Aus genannten Gründen ist nur die Bande bei  $732\text{ cm}^{-1}$  für die Gegenüberstellung verwertbar.
- Abb. 121 Die Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur in eine  $\text{CeO}_2$ -Probe, die bei  $900^\circ\text{C}$  synthetisiert wurde.
- Abb. 122 Die FTIR-Spektren des Abgases (links) und die Konzentration von  $\text{NO}_2$  in diesem (rechts).
- Abb. 123 Das von der bei  $900^\circ\text{C}$  kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Probe aufgenommene Volumen an  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur.
- Abb. 124 Die bei  $200^\circ\text{C}$  aufgenommenen Ramanspektren (Exposure: 30, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in einer bei  $900^\circ\text{C}$  kalzinierten Probe von Cerdioxid.
- Abb. 125 Die Gasphasen-FTIR-Spektren (links) und die Konzentrationen an Stickstoffdioxid (rechts).
- Abb. 126 Das eingespeicherte Volumen an Stickstoffdioxid bei  $200^\circ\text{C}$ .
- Abb. 127 Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur (Abb. 127 links) und  $200^\circ\text{C}$  (Abb. 127 rechts) in Proben von Cerdioxid, die unterschiedlich hohen Temperaturen ausgesetzt waren.
- Abb. 128 Vergleich der eingespeicherten Mengen an Stickstoffdioxid bei  $25^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  in Proben von Cerdioxid, die jeweils bei der identischen Temperatur kalziniert wurden.
- Abb. 129 Die eingespeicherten Mengen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Cerdioxid bei Raumtemperatur (links) und bei  $200^\circ\text{C}$  (rechts).
- Abb. 130 Die Thermogramme der  $\text{CeO}_2$ -Proben nach der Einspeicherung von  $\text{NO}_2$ .
- Abb. 131 Vergleich der Ergebnisse der Thermogravimetrie mit denen der FTIR-Spektroskopie.

- Abb. 132 Die Ramanspektren (Exposure: 70, Accumulation: 4) bei verschiedenen Temperaturen zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Reaktionsprodukte auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche.
- Abb. 133 Die Verläufe der relativen Intensitäten der Ramanbanden bei Temperaturerhöhung.
- Abb. 134 Die durch NO<sub>2</sub>-Einspeicherung und anschließender Temperaturerhöhung ablaufenden Reaktionen auf der CeO<sub>2</sub>-Oberfläche.
- Abb. 135 Die spezifischen Oberflächen der mit Platin imprägnierten CeO<sub>2</sub>-Proben.
- Abb. 136 Die spezifischen Oberflächen der mit Platin imprägnierten CeO<sub>2</sub>-Proben nach der Behandlung bei 600, 750 und 900°C.
- Abb. 137 Die Ramanspektren (Exposure: 300, Accumulation: 2) von Cerdioxid, das mit Platin beladen war. Im Spektrum links betrug die Beladung 0,1, im Spektrum rechts 1,0 Massenprozent an Platin.
- Abb. 138 Die Ramanspektren (Exposure: 300, Accumulation: 2) der Einspeicherung von NO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub>, das mit 1% Platin beladen war, bei Raumtemperatur.
- Abb. 139 Die FTIR-Spektren der Gasphase nach dem Durchfluss von NO<sub>2</sub> durch eine bei 600°C kalzinierte Probe von Cerdioxid, die mit 1,0% Platin beladen war (links), und die resultierenden Konzentrationen an Stickstoffdioxid (rechts).
- Abb. 140 Das Volumen an Stickstoffdioxid, das in Cerdioxid, welches mit einer Menge von 1,0 Massenprozent Platin beladen war, bei Raumtemperatur eingespeichert wurde.
- Abb. 141 Die Ramanspektren (Exposure: 300, Accumulation: 2) der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in einer mit einem Massenprozent an Platin beladenen Probe von Cerdioxid bei 200°C.
- Abb. 142 Die FTIR-Gasphasenspektren nach Durchfluss von Stickstoffdioxid durch eine mit einem Massenprozent an Platin beladene Probe von Cerdioxid bei 200°C und die Konzentrationen an NO<sub>2</sub>.
- Abb. 143 Das Volumen an NO<sub>2</sub>, das von der untersuchten Speichersubstanz aufgenommen wurde.
- Abb. 144 Die eingespeicherten Mengen an NO<sub>2</sub> in beladenem und unbeladenem CeO<sub>2</sub> im Vergleich.
- Abb. 145 Das Ramanspektrum von Cyclohexan.
- Abb. 146 Die FTIR-Kalibrationsspektren (links) und die Kalibrationskurve (rechts) von N<sub>2</sub>O.
- Abb. 147 Die FTIR-Kalibrationsspektren (links) und die Kalibrationskurve (rechts) von NO.

Abb. 148	Die FTIR-Kalibrationsspektren (links) und die Kalibrationskurve (rechts) von NO <sub>2</sub> .
Abb. 149	Die linearisierten BET-Isothermen der CeO <sub>2</sub> -Proben.
Abb. 150	Vorgeschlagene Strukturformeln der auf der CeO <sub>2</sub> -Oberfläche entstandenen Adsorbate.

## 7.7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Emissionsgrenzwerte für Pkw mit Dieselmotor. Angaben in mg/km, außer PN (1/km). <sup>[15]</sup>
Tabelle 2	Emissionsgrenzwerte für Pkw mit Benzinmotor. Angaben in mg/km, außer PN (1/km). <sup>[15]</sup>
Tabelle 3	Die rel. Intensitäten der Peroxid- und Hydroxid Banden bezüglich der Normierungsbande.
Tabelle 4	Kalziniertemperatur und spezifische Oberfläche vom Cerdioxid.
Tabelle 5	Die Resultate der Messreihe zur Einspeicherung von Stickstoffmonoxid in Cerdioxid.
Tabelle 6	Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid.
Tabelle 7	Die eingespeicherten Mengen von NO und NO <sub>2</sub> in CeO <sub>2</sub> bei Raumtemperatur.
Tabelle 8	Die eingespeicherten Mengen von NO und NO <sub>2</sub> in CeO <sub>2</sub> bei 200°C.
Tabelle 9	Vergleich der Ergebnisse von FTIR-Spektroskopie und Thermogravimetrie.
Tabelle 10	Vergleich der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid mit und ohne Platin.

## 7.8 Schemataverzeichnis

Schema 1	Der Ablauf eines typischen Einspeicherungsexperiments mit Stickstoffoxiden.
Schema 2	Der Ablauf eines Experiments zur Adsorption von molekularem Sauerstoff an Cerdioxid.

## 7.9 Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Vortrag:

D. Stranz

**„NO<sub>2</sub> storage in ceria studied by in situ Raman spectroscopy“**

4th TU Darmstadt – METU Joint Graduate Workshop on Nanotechnology,  
12.04.2010 – 15.04.2010, Darmstadt (Deutschland).

Publikation:

A. Filtschew, D. Stranz, Ch. Hess

**„Mechanism of NO<sub>2</sub> storage in ceria studied using combined  
in situ Raman/FT-IR spectroscopy“**

*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9066.

Poster:

D. Stranz, A. Filtschew, Ch. Hess

**„In situ Raman spectroscopic analysis of NO<sub>2</sub> storage in CeO<sub>2</sub>“**

110. Bunsentagung, 02.06.2011 – 04.06.2011, Berlin (Deutschland).

D. Stranz, A. Filtschew, Ch. Hess

**„Analyse der Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid  
mittels in situ Ramanspektroskopie“**

45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.03.2012 – 16.03.2012, Weimar (Deutschland).

Dominic Stranz  
Katharinenstraße 15  
53721 Siegburg

19.05.2017

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Siegburg, den 19.05.2017

Dominic Stranz

Dominic Stranz  
Katharinenstraße 15  
53721 Siegburg

19.05.2017

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Siegburg, den 19.05.2017

Dominic Stranz

## Lebenslauf

Name: Dominic Stranz

Geburtsdatum: 12.04.1983

Geburtsort: Bochum

Nationalität: deutsch

### Schulbildung:

09/1993 – 06/2002 Starkenburggymnasium Heppenheim  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### Zivildienst:

07/2002 – 04/2003 Kreiskrankenhaus Heppenheim

### Studium:

04/2003 – 01/2010 Studium der Chemie an der Technischen Universität  
Darmstadt  
05/2009 Diplomprüfungen  
06/2009 – 01/2010 Diplomarbeit: „*In situ*-ramanspektroskopische Analyse der  
Einspeicherung von Stickstoffdioxid in Cerdioxid“  
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)  
seit 02/2010 Promotion am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und  
Physikalische Chemie der TU Darmstadt

### Berufliche Tätigkeit:

02/2010 – 08/2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische  
Chemie der TU Darmstadt  
09/2013 – 01/2014 Applikationsingenieur bei Magna Powertrain GmbH & Co. KG  
10/2014 – 03/2016 Entwicklungsingenieur bei M Plan GmbH

Siegburg, den 19.05.2017